

Sachbericht (Schlussbericht)

zum Verwendungsnachweis

zu FuE Vorhaben

Reg.-Nr.:	MF 100042
FuE-Einrichtung	Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. Breitscheidtstraße 97 07407 Rudolstadt
Titel:	Entwicklung einer alternativen Verformung von Polyacrylnitril-Faserstoffen durch Nutzung neuer organischer ionischer Lösungsmittel
Projektlaufzeit:	01.03.2011 - 28.02.2013

____ Rudolstadt _____, den _____.

Name und Telefonnummer des Projektleiters: Dr. Ing. Frank-Günter Niemz, 03672 379241

Firmenstempel

Unterschrift des Projektleiters rechtsverbindliche Unterschrift

Inhaltsverzeichnis:

		Seite
1	Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens	4
2	Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse	5
2.1	Vorbetrachtungen, methodische Beschreibung und Rohstoffe zur Herstellung von Screening-Polymerlösungen	5
2.2	Löseexperimente mit den IF Nr. 1 bis 28 (1. Vorauswahl)	8
2.3	Vorauswahl der Ionischen Flüssigkeiten für weitere Screening-Tests (2. Vorauswahl)	13
2.4	Weitergehende Screening-Tests der PAN-Spinnlösungsherstellung und Optimierung der Spinnlösungen (3. Vorauswahl)	15
2.5	Spinnversuche (Labormaßstab) Anpassung der Spinntechnik	20
2.6	Spinnversuche (Labormaßstab) Teil Lösungsherstellung	21
2.6.1	Vergleichende Lösungsherstellungen und Spinnversuche mit den Lösungsmitteln PRIF 1 und PRIF 2	21
2.6.2	Einfluss von Wasser und Technologie der Lösungsherstellung auf die Qualität der Spinnlösung	24
2.7	Spinnversuche (Labormaßstab), Teil Nachreckung und Polymerkonzentration	25
2.8	Zusammenhang zwischen Polymerkonzentration, Viskositäten, Spinnverhalten und Reckgrenze	33
2.9	Spinnversuche (Labormaßstab), Teil Fällbad	37
2.10	Wiedereinsatz von Spinnbad aus dem Faserspinnprozess als Lösungsmittel	39
2.11	Spinnversuche im halbtechnischen Maßstab	41
3	Bewertung der erzielten Ergebnisse, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit und auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	43
4	Wirtschaftliche Verwertung der Vorhabensergebnisse, aktualisierter Verwertungsplan	43
5	Bewertung des aktualisierten Verwertungsplanes im Vergleich zum ursprünglichen Verwertungskonzept	47
6	Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse	47
7	Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen	48
	Literatur	48

1. Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

Ionische Flüssigkeiten (IF) haben sich in den letzten Jahren als außerordentlich vielseitige und vor allem strukturell breit gefächerte Lösungsmittel, Reaktionsmedien, reaktive und funktionelle Agenzien sowie Übertragungsflüssigkeiten (z.B. Wärmeleitung, Elektrolyte) in unzähligen Anwendungen bewährt. Die Anzahl der erscheinenden Literaturbeiträge steigt von Jahr zu Jahr stärker an.

Der Begriff ionische Flüssigkeiten ist die Bezeichnung für eine in ihren chemischen Strukturen sehr variable Stoffklasse. Per Definition ist eine Substanz eine ionische Flüssigkeit, wenn sie ausschließlich aus Ionen besteht und einen Schmelzpunkt unter 100 °C aufweist.

Im Gegensatz zu klassischen Salzschnmelzen, die gewöhnlich hochschmelzend, hochviskos und sehr korrosiv sind, sind ionische Flüssigkeiten bereits bei niedrigen Temperaturen flüssig und relativ niedrigviskos. In der Regel sind ionische Flüssigkeiten aus einem organischen Kation und einem Anion mit einem (zumeist) anorganischen Zentralatom aufgebaut (siehe auch Tabelle 1 im Abschnitt 2). Die Tatsache, dass sie praktisch keinen Dampfdruck besitzen und somit beim Recycling der IF aus wässrigen Lösungen durch Abdampfen des Wassers keine Verluste entstehen verlieh den IF auch die Bezeichnung „grüne Lösungsmittel“.

Historisch wurden verschiedene IF schon länger benutzt, so z.B. als Lösungsmittel für die Karl-Fischer-Wasserbestimmung. Später kam beispielsweise die Anwendung für chemische Synthesen in Farbstoffsolarzellen (Dye Sensitized Solar Cells), in Brennstoffzellen und in „Superkondensatoren“ mit hoher Kapazität dazu [1].

In einer Reihe von Versuchen wurde bereits gefunden, dass viele von ihnen ein besonderes Lösevermögen für Polymere besitzen. Während bislang die Anzahl technisch verfügbarer Lösungsmittel eher beschränkt war, zeichnen sich ionische Flüssigkeiten durch eine fast unendliche Strukturvielfalt aus. Sie können, ähnlich einem Baukastensystem, sowohl hinsichtlich ihres Kations, wie auch Anions, fast beliebig variiert und somit für sehr viele Anwendungszwecke direkt maßgeschneidert werden. Anders als herkömmliche Lösungsmittel können sie entweder selber reaktiv oder auf Grund ihrer Substituentenstruktur vollkommen passiv gestaltet werden.

Neben schmelzverarbeitbaren Polymeren ist die Verformung einer Reihe von nichtschmelzbaren, aber löslichen, Polymeren (z.B. Cellulose und deren Derivate, Polyacrylnitril) heute immer noch an Lösungsmittel gebunden. Diese Lösungsmittel sind, selbst sofern sie das Polymer nicht derivatisieren, oft flüchtig, giftig, umweltschädigend und nur unter erheblichem energetischen Aufwand zurück zu gewinnen. Die Verwendung derivatisierender Lösungsmittel, z.B. Kohlenstoffdisulfid im Viskoseprozess, geht außerdem einher mit dem Anfall einer großen Menge an Nebenprodukten.

Diese Probleme sind zwar bislang hinreichend technisch gelöst worden, die technologischen Abläufe so perfektioniert, dass Emissionen und Verlust gering gehalten werden,

die Suche nach Alternativen konnte jedoch bislang nicht befriedigt werden. Mit dem Erscheinen ionischer Flüssigkeiten auf dem Chemikalienmarkt beginnt sich dieses Bild langsam, aber grundlegend, zu verändern. Zwar sind die meisten dieser organischen Salze als Verbindungen seit langer Zeit bekannt, ihre besonderen Eigenschaften hingegen sind erst seit der Jahrhundertwende in den Fokus der Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten gerückt. Ihr Lösevermögen für Polymere ist erstmals durch Winterton [2] zusammengefasst worden. Es ist daher auch zu erwarten, dass die Patentliteratur in nächster Zeit eine deutliche Erweiterung erfährt.

Das Ziel der geplanten Arbeiten ist in diesem Zusammenhang die Lösung von wissenschaftlichen, experimentellen und technischen Details zur Entwicklung einer neuen Verformungstechnologie von Polyacrylnitril aus Lösungen in ionischen Flüssigkeiten zu Fasern. Postuliert man, dass durch diese neue Verformungstechnologie neue Eigenschaften der erhaltenen Fasern entstehen, sollte neben einem Einsatz im textilen vor allem der Einsatz im Carbonfaser-Precursor-Sektor interessant sein. Diese Vermutung wird unterstützt durch Arbeiten, welche schon in der Vergangenheit Unterschiede struktureller Art und z.T. auch der Eigenschaften von PAN-Fasern aufzeigten, welche mit Hilfe von verschiedenen organischen und konzentrierten wässrigen Salzlösungsmitteln verformt wurden [3].

2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

2.1 Vorbetrachtungen, methodische Beschreibung und Rohstoffe zur Herstellung von Screening-Polymerlösungen

1. Geräte und Hilfsmittel:

- Temperaturregelte Wärmeplatte
- Silikonöl-Wärmeträgerbad
- 2-Halskolben 100 ml
- Rührwerk mit Rührer, Drehzahleinstellung geregelt bis 500 min^{-1}
- Exsikkator
- Trockenschrank

2. Methodischer Teil

- Vortrocknung des PAN-Pulvers bei 80°C und 3 h im Trockenschrank
- Vorlage Ionische Flüssigkeit (IF) bei Zimmertemperatur (bzw. wenn kristallin bis zum Schmelzpunkt in 10°C -Schritten aufschmelzen) in den 2-Halskolben.

Menge: 31,5g

- Zugabe von 3,5 g getrocknetes PAN-Pulver unter Rühren in den Kolben mit der IF. Rührerdrehzahl bei 500 min^{-1} , Temperatur Zimmertemperatur bzw. Schmelztemperatur der IF, Zeit 1 h bei 50 min^{-1}
- Beginn bei 40°C , Erhöhen der Temperatur in 10 grd – Schritten bis zur vollständigen Lösung des PAN bzw. bis max. 130°C , Rührerdrehzahl bei 50 min^{-1}
- Bei Bedarf Evakuierung des Kolbens mit Vakuum 120 mbar, Absenken des Silikonbades und Abkühlung auf ca. 70°C ; Abfüllen der PAN-Lösung in Probegefäße zur Charakterisierung

3. Charakterisierung der Systeme / Lösungen

- Feststoffkonzentration entsprechend Vorschrift
- Scherkurve mit Viskositätsangabe bei 85°C
- Lichtmikroskopische Begutachtung auf vollständige Lösung

4. Resultate des Vor-Screenings

Bei allen Arbeiten wurde das Copolymer der Fa. Dralon GmbH benutzt. Die Molmassenbestimmung mittels SEC mit den Bedingungen:

Polar Gel-M -Trennsäule von PL

- DMAc + 3g/l LiCl , $1,0 \text{ ml/min}$
- Pumpe von Agilent Technologies
- KNAUER – RI – Detektor K2301
- MiniDAWN – LS – Detektor von Wyatt Technology

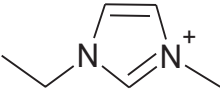
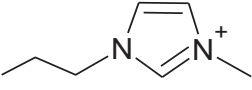
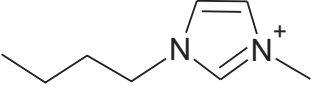
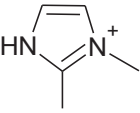
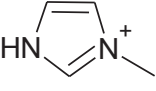
ergab nach eigenen Messungen folgende Werte:

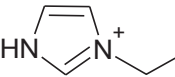
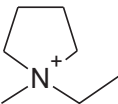
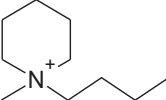
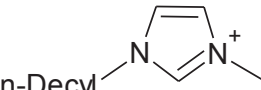
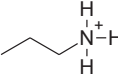
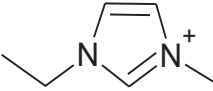
M_n 69.180 [g/mol]

M_w 110.200 [g/mol]

M_w/M_n 1,59

Nach vorstehen erläuteter Methode wurden zunächst versucht 10 (Masse)% PAN in der IF zu lösen. Folgende, in Tabelle 1 dargestellte, neunundzwanzig ionische Flüssigkeiten wurden als Lösungsmittel getestet:

Nr.	Kation	Anion	Abkürzung
1a	 1-Ethyl-3-methylimidazolium	Cl^- a)	EMIMCl
1b		Cl^- b)	EMIMCl
2		Br^-	EMIMBr
3		I^-	EMIMI
4		SCN^-	EMIM[SCN]
5		HSO_4^-	EMIM[HSO ₄]
6		NO_3^-	EMIM[NO ₃]
7		CH_3COO^-	EMIMAc
8		CF_3SO_3^-	EMIMTf
9		$\text{CH}_3\text{-SO}_3^-$	EMIM[CH ₃ SO ₃]
10		$\text{CH}_3\text{-O-SO}_3^-$	EMIM[CH ₃ OSO ₃]
11		$\text{CH}_3\text{-O-CO}_2^-$	EMIM[CH ₃ OCO ₂]
12		$[\text{NTf}_2]^-$ c)	EMIM[NTf ₂]
13		PF_6^-	EMIM[PF ₆]
14		N(CN)_2^-	EMIM[N(CN) ₂]
15	 1- Propyl-3-methylimidazolium	Cl^-	MPIMCl
16	 1-Butyl-3-methylimidazolium	Cl^-	BMIMCl
17		CH_3COO^-	BMIMAc
18		SCN^-	BMIM[SCN]
19		$[\text{NTf}_2]^-$	BMIM[NTf ₂]
20		$\text{CH}_3\text{-SO}_3^-$	BMIM[CH ₃ SO ₃]
21	 1,2-Dimethylimidazolium	Cl^-	1,2-DMIMCl
22	 1-Methylimidazolium	Cl^-	1-MIMCl

Nr.	Kation	Anion	Abkürzung
23	 1-Ethylimidazolium	Cl^-	EIMCl
24	 1-Ethyl-1-methylpyrrolidinium	Cl^-	EMPYRBr ^{d)}
25	 1-Butyl-1-methylpiperidinium	Br^-	BMPIPBr ^{e)}
26	 n-Decyl	PF_6^-	DMIM[PF ₆]
27	 Propylammonium	NO_3^-	PropNH ₃ [NO ₃]
28	 1-Ethyl-3-methylimidazolium	$(\text{EtO})_2\text{PO}_2^-$	EMIM DEP

a) > 98% b) > 95% c) F₃C–O₂S–N[–]–SO₂–CF₃ d) Pyrrolidinium

e) Piperidinium

Tabelle 1: Ionische Flüssigkeiten, dargestellt als Anion und Kation sowie mit Abkürzung

Im Weiteren werden zur einfacheren Darstellung nur noch die Nummern (linke Spalte Tab.1) oder Abkürzungen (rechte Spalte Tab.1) benutzt.

2.2 Löseexperimente mit den IF Nr. 1 bis 28 (1. Vorauswahl)

In Tabelle 2 ist die Zeit-Zustandscharakteristik bei der Herstellung von PAN-IF-Lösungen mit den entsprechenden Besonderheiten dargestellt, wobei verbal zwischen den Zuständen Quellung „Q“ (Erhöhung der Viskosität), Quellung und Lösung „Q L“ (durchsichtige Phase der Lösung überwiegt, Reste von Gelpartikeln optisch bzw. im Mikroskop erkennbar) und reiner Lösung „L“ unterschieden wird. Der Zustand „Q“ und „Q L“ bzw. „L Q“ ist in den Abbildungen 1a und 1b bzw. 1c dargestellt. Gut erkennbar sind die gequollenen, aber noch nicht gelösten PAN-Partikel in Abb. 1b.

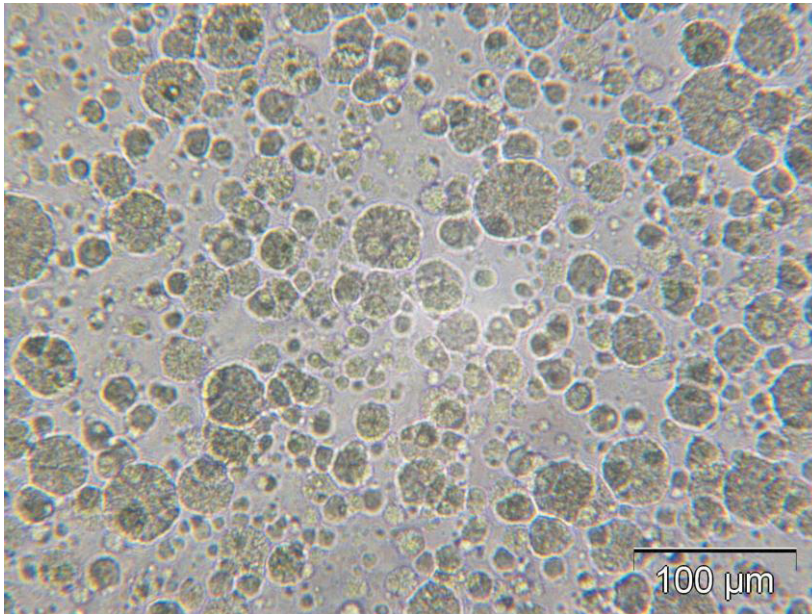


Abbildung 1a:
Gequollene PAN-Partikel in IF10
(EMIM[CH₃OSO₂]),
Lösezustand Q

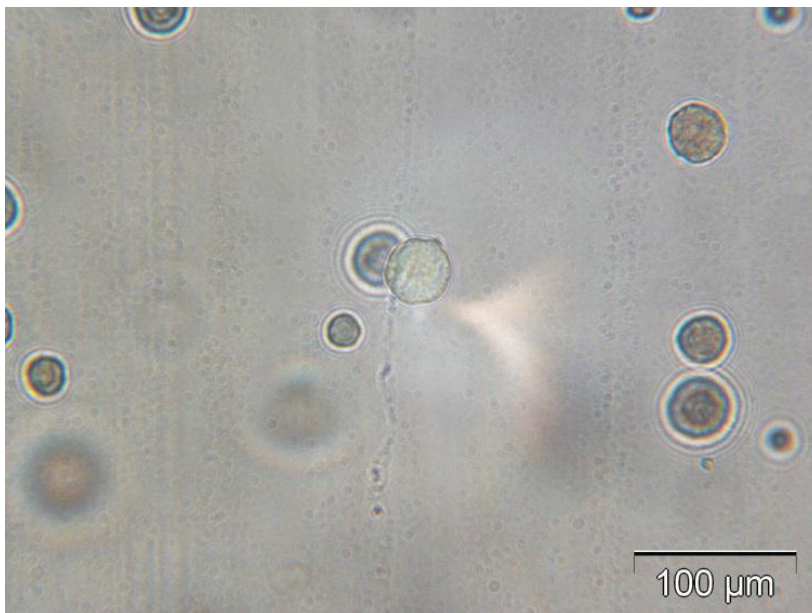


Abbildung 1b:
Angelöste PAN-Partikel in IF 10
(EMIM[CH₃OSO₂],)
Lösezustand Q L



Abbildung 1c:
Angelöste PAN-Partikel in IF 10
(EMIM[CH₃OSO₂],)
Lösezustand L

Nr. IF	Quellbedingungen		40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	Bemerkungen
	Temp., °C	Zeit, h												
1a	80	1	-	-	-	-	Q L	Q L	Q L	L				
1b	75	1	-	-	-	-	-	Q L	L					
2	80	1	-	-	-	-	Q L	Q L	Q L	L				
3	75	1	-	-	-	Q	Q L	Q L	L					
4	23	1	-	Q	Q	Q L	L							Lösung bei 75 °C
5	23	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bleibt als hellgelbe Suspension, löst nicht
6	50	1	-	Q	Q L	Q L	L							
7	23	1	-	-	-	-	Q L	L						
8	20	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bleibt als beige Suspension, löst nicht
9	22	1	-	Q	Q	Q L	L Q	L						Glasklare Lösung
10	23	1	-	-	-	-	Q	Q L	L					
11	23	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Keine Erwärmung vorgenommen, da Methanol im System
12			-	-										Nicht wasserlöslich
13	60	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-			Schlechte Wasserlöslichkeit, löst nicht
14	23	1	Q	Q / L	Q L	L								

Nr. IF	Quellbedingungen		40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	Bemerkungen
	Temp., °C	Zeit, h												
15	50	1	-	Q	QL	QL	L							
16	70	1	-	-	-	Q	QL	L						
17	22	1	-	-	-	-	-	QL						Starke Zersetzung, dunkelrotbraun
18														
19	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Keine Lösung, nur Suspension
20	80	1	-	-	-	-	Q	QL	L					
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Schmilzt nicht, Zersetzung bei 150°C
22	80	1	-	-	-	-	-	-	QL	L				Etwas Beschlag im Kolbenraum
23	75	1	-	-	-	-	-	QL	L					Viel Beschlag im Kolbenraum
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Schmilzt nicht
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Schmilzt nicht
26	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Nicht wasser.- und PAN löslich
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Schmilzt nicht
28	23	1	-		-	-	-	QL	QL	L				



Quellung



Quellung mit Lösung



Lösung

Tabelle 2: Charakterisierung des Lösevorganges von 10%-igen PAN-Lösungen in verschiedenen IF

Die Bestimmung der Scherkurven zur Beurteilung des Viskositätsverhaltens erfolgte in einem Rotationsviskosimeter „Haake MARS“ mit elektrischer Temperiereinrichtung und Kegel (60mm 4°) / Platte bei verschiedenen Temperaturen und Auszüge daraus sind in Tabelle 3 dargestellt. Dabei wurde beobachtet, dass bei einer Konzentration von 10% einige Lösungen keine oder eine geringe Strukturviskosität zeigten. Eine hohe Strukturviskosität wurde bei der IF 23 beobachtet.

Nr. IF	Viskosität bei Scherrate $4s^{-1}$, 85 °C, in Pas	Feststoffgehalt, %	Farbe	Bemerkungen
1a	4,0	10,0	honiggelb-braun	
1b	3,0	9,78	hellgelb-braun	
2	7,5	9,88	hellgelb	
3	11,8	9,88	Braun	
4	0,7	9,94	Hellgelb	
5	-	-	Hellgelbe Suspension	Suspension
6	1,7	9,93	Waldhonig-braun	
7	10,5	Keine Filmbildung	Dunkelbraun, fast schwarz	Polymer degradiert
8	-	-	Beige Suspension	Suspension
9	3,3	9,92	Fast glasklar	
10	4,5	10,08	Hellgelb	
11	-	-	-	Methanolanteil verbietet Erwärmung
12	-	-	-	Nicht wasserlöslich
13	-	-	-	Schlecht wasserlöslich
14	0,6	10,21	Gelbbräunlich	
15	12,8	10,47	Hellgelb,	stark fadenziehend
16	13,7	10,48	Gelb,	stark fadenziehend
17	-	-	-	Zersetzung, keine Lösung
18				

Nr. IF	Viskosität bei Scherrate $4^{s^{-1}}$, 85 °C, in Pas	Feststoffgehalt, %	Farbe	Bemerkungen
19				Keine Lösung
20	5,4	9,97	hellgelb	stark fadenziehend
21	-	-	-	Nicht schmelzbar bei 120°C, ab 150°C Zersetzung
22	-	10,05	Hellgelb-rosa,	stark fadenziehend, Viskosität nicht messbar, da nach Wiederaufschmelzen gummiartig
23	62	10,05	gelb	Starke Strukturviskosität, Kondensatbildung am Lösegefäß
24	-	-	-	Nicht schmelzbar
25	-	-	-	Nicht schmelzbar
26				Keine Lösung, nicht wasserlöslich
27				Nicht schmelzbar
28	2,9	9,94	Kastanienbraun	

Tabelle3: Charakterisierung von Lösungen bzw. Zwischenprodukten als Ansätze von 10%-igen PAN-Lösungen in verschiedenen IF

2.3 Vorauswahl der Ionischen Flüssigkeiten für weitere Screening-Tests (2. Vorauswahl)

Die erhaltenen Aussagen zu

- Lösetemperatur und –verhalten,
- Viskosität,
- Farbe der Lösung und somit indirekte Bewertung eines Abbaus im System
- Lagerfähigkeit unter Normaltemperatur und im Zeitraum von 2 Wochen

Mit Hilfe eines Notensystems bewertet und versucht, eine allgemeine Wertung der Eignung zur Herstellung von Spinnlösungen zu erhalten. Berücksichtigt wurden nur die Systeme, welche eine durchsichtige, weitestgehend gelpartikelfreie, Lösung ergaben.

Die Bewertung ist in Tabelle 4 dargestellt.

Nummer IF	Zustand Lösung bei 23°C (flüssig = 1 fest = 2)	Viskosität (< 3Pas = 1, 3 – 5 = 2) 5 – 10 = 3 10 – 20 = 4 über 20 = 5)	Farbe (hell = 1, gelb = 2, gelbbraun = 3 hellbraun = 4 braun+dunkl. =5)	Zustand Lösung bei 23 °C (fließföh. =1 Gel = 3, fest/krist. = 5)	Lösetempe- ratur (bis 80 °C= 1 bis 90°C = 2 bis 100°C = 3 bis 110°C = 4 ≥ 110°C = 5)	SUMME Wertung
1a	2	2	3	5	5	17
1b	2	2	3	1	4	12
2	2	3	1	5	5	16
3	2	4	5	5	4	20
4	1	1	1	1	2	6
6	1	1	3	1	2	8
7	1	4	5	5	3	18
9	1	2	1	3	3	10
10	1	2	1	3	4	11
14	1	1	3	3	1	9
15	2	4	1	1	2	10
16	2	4	1	1	3	11
20	2	3	1	5	4	15
22	2	5	1	5	5	18
23	2	5	1	3	4	15
28	1	1	5	1	5	13

Tabelle 4: Bewertung zur Eignung von verschiedenen IF zur Auflösung von 10% PAN

Abgeleitet als Resümee dieser Wertung wurden für weitere Tests zur Herstellung hochkonzentrierter Lösungen folgende (in der Tabelle 4 mit verschiedenen Gelbtönen gekennzeichnete) Lösemittel ausgewählt:

- EMIM[SCN]
- EMIM[NO₃]
- EMIM[CH₃SO₃]
- EMIM[CH₃OSO₃]
- EMIM[N(CN)₂]
- MPIMCl
- BMIMCl

2.4 Weitergehende Screening-Tests der PAN-Spinnlösungsherstellung und Optimierung der Spinnlösungen (3. Vorauswahl)

1. Stufe:

Für die Gestaltung eines ökonomisch und technologisch sinnvollen Löseprozesses wurden an den herausgearbeiteten Systemen der ausgewählten IF in einer ersten Stufe höherkonzentrierte Lösungen hergestellt. Zunächst wurden 20%ige PAN-Lösungen hergestellt, deren Konzentration überprüft sowie weitergehende rheologische Messungen an diesen vorgenommen. Die Resultate sind in Tabelle 5 aufgeführt. Bei einigen Lösungssystemen musste bei der Lösungsherstellung mit der vorgeschriebenen Prozedur die Temperatur, bei der das PAN vollständig gelöst wurde, gegenüber den 10%igen Lösungen angehoben werden. Generell ist zu bemerken, dass die 20%igen Lösungen schon ausgeprägte strukturviskose Eigenschaften haben. Zu erkennen ist außerdem, dass bei dieser Konzentration bei einigen der ausgewählten IF bereits der für einen stabilen Spinnprozess wichtige „cross over“ (Speichermodul und Verlustmodul sind gleich) erreicht wird. Basierend auf der Auswertung der in *Tabelle 5* dargestellten Daten der Lösungsherstellung und –charakteristik wurde die Auswahl für eine weitere Steigerung der Konzentration in der Spinnlösung getroffen, welche nachfolgend in der 2. Stufe erfolgte.

Lösungsmittel	Effektive Konzentration, %	Lösetemp., °C/	Nullscher- viskosität (85 °C)	W, rad/s	Speicher- Verlustmodul $G' = G''$, Pa	Bemerkungen
EMIM[SCN] (IF Nr. 4)	20,03	80	50	-	-	Stark fadenziehend, Farbe rötlich braun klar (wie Ausgangslösung, Temperaturerhöhung 0 grd
EMIM[NO ₃] (IF Nr. 6)	20,07	90	191	619	9.238	Stark fadenziehend, Farbe gelb, klar, viele Luftblasen, Temperaturerhöhung 10 grd
EMIM[CH ₃ SO ₃] (IF Nr. 9)	20,29	95	95	-	-	Stark fadenziehend, Farbe hellgelb klar, gelartig, Temperaturerhöhung 5 grd
EMIM[CH ₃ OSO ₃] (IF Nr. 10)	21,68	108	-	-	-	Gummiartig fadenziehend, Farbe hellbraun trüb, Temperaturerhöhung 3 grd
EMIM[N(CN) ₂] (IF Nr. 14)	20,06	80	95	-	-	Fadenziehend, Farbe Gelbwaldhonig klar, Temperaturerhöhung 10 grd
MPIMCl (IF Nr. 15)	20,18	90	154	435	9.834	Stark fadenziehend, Farbe waldhonig, Temperaturerhöhung 10 grd
BMIMCl (IF Nr. 16)	20,20 19,99	90 90	242 194	269 430	9.083 10.610	Temperaturerhöhung 0 grd

Tabelle 5: Charakterisierung von 20%-igen Lösungen des Polymeren PAN in ausgewählten ionischen Lösungsmitteln

2. Stufe:

In dieser Stufe wurden mit vier ausgewählten Lösemittelsystemen die Optimierungs- / Charakterisierungsversuche fortgeführt.

Mit diesen ausgewählten Systemen wurde die Konzentration an PAN um weitere 5 % auf insgesamt 25% angehoben. Die Lösungen wurden bei angelegtem Vakuum von 100mbar jeweils innerhalb von 30 Minuten bei angegebener Temperatur angequollen und 30 Minuten bei Lösetemperatur unter Vakuum von 100 mbar in einem Löseapparat mit 2-Wellenrührer und Abstreifer der Fa. Linde aufgelöst. Alle Systeme ergaben fadenziehende Lösungen.

In *Tabelle 6* sind die Daten der Lösungsherstellung und gemessenen Viskositäten sowie Feststoffgehalte der Systeme aufgeführt. Es wurde für die Auswahl des Lösungsmittels der Wahl für weitergehende Untersuchungen von Lösungseigenschaften und der Erspinnung von Fasern eine Wertung der erhaltenen Daten vorgenommen, welche mit vier Noten (sehr gut, gut, weniger gut und schlecht) vorgenommen und mit unterschiedlichen Farben gekennzeichnet ist. Es ergibt sich ein recht inhomogenes Bild: keine der ausgewählten Systeme stellt sich bei allen betrachteten Beurteilungen als durchgängig vorteilhaft heraus. Nimmt man die Benotung vor, wie in *Tabelle 5* vergeben, ergibt sich folgendes Bild:

- Auswahl 1	13 Punkte	Note 2,2
- Auswahl 2	10 Punkte	Note 1,7
- Auswahl 3	13 Punkte	Note 2,2
- Auswahl 4	14 Punkte	Note 2,3

Nach dieser Wertung würde die Auswahl 2 eine leichte Favoritenrolle vor der Auswahl 1 einnehmen. Als ein weiteres entscheidendes Beurteilungskriterium diene das Fällverhalten der erhaltenen Polymerlösungen.

Lösungsmittel	Effektive Konzentration, %	Quell/ Lösetemp., °C/	Nullscher- viskosität (85 °C)	Viskosität bei Scherrate 100 s ⁻¹	W, rad/s	Speicher- Verlustmodul G' = G'', Pa	Farbe	Bemerkungen
Auswahl 1	24,58	25 / 85	118	30	>500 ¹⁾	> 10.000 ¹⁾	rötlich wie Ausgangs-IF	bleibt gelartig bei 10°C, wird erst 90 – 95°C wieder zu Lösung, gut fadenziehend, Geruchsentwicklung, auch bei Ausfällung
Auswahl 2	25,22	25 / 95	642	55	>100 ¹⁾	> 10.000 ¹⁾	Hell- gelb	bleibt gelartig bei 10°C, wird erst bei 110 - 120°C wieder zur Lösung, bei 60°C wieder gelartig, gut fadenziehend
Auswahl 3	24,83	50 / 95	663	160	88,3	10.410	gelb	bleibt gelartig bei 10°C, ist bei 85°C wieder Lösung, gut fadenziehend
Auswahl 4	25,04	75 / 95	552	145	104	10.660	gelb- braun	bleibt gelartig bei 10°C, ist bei 85°C wieder Lösung, gut fadenziehend

Tabelle 5: Charakterisierung von 25%-igen Lösungen des Polymeren PAN in ausgewählten ionischen Lösungsmitteln

 sehr gut = 1
  gut = 2
  weniger gut = 3
  schlecht = 4
 ¹⁾ wird nicht ganz erreicht

Eine weitere Untersuchung bezüglich möglicher Optimierungsmöglichkeiten wurde darin gesehen, den ausgewählten Systemen bestimmte Mengen an Wasser zuzugeben, um den Einfluss auf die Lösungsqualität, den Lösungszustand zu untersuchen und einen möglichen Einfluss auf das Viskositätsverhalten der Lösungen aufzuklären. Dabei wurden den reinen IF zusätzlich zu den schon in den Ausgangslösungsmitteln vorhandenen Wasserspuren jeweils 2,5 und 5% Wasser zugefügt. Die Resultate sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Ionische Flüssigkeit	Wassergehalt im Lösungsmittel, %	Lösungszustand im Mikroskop	Viskosität bei Scherrate (Pa s) „0“ / 4 s ⁻¹	Viskositäts-Cross over $G' = G''$, Pa
Auswahl 1	0	Ohne Teilchen	50 / 44	10.000
	2,5	Wenig Teilchen	38 / 29	-
	5	Viele Teilchen, keine Lösung	-	-
Auswahl 2	0	Ohne Teilchen	350 / 210	-
	2,5	Viele Teilchen, keine Lösung	-	-
	5	Viele Teilchen, keine Lösung	-	-
Auswahl 3	0	Keine Teilchen	257 / 133	8480
	2,5	Kaum Teilchen	130 / 110	11.000
	5	Viele Teilchen, keine Lösung	-	-

Tabelle 6: Einfluss des Wassergehaltes auf 20%-ige Lösungen von PAN in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten

Schlussfolgerungen der Auswertung der Daten in Tabelle 6 sind, dass der Zusatz von Wasser zu den Spinnlösungen im Bereich $\geq 2,5\%$ zu einer Verschlechterung des Lösezustandes führt. Am ehesten scheint das System der Auswahl 4 zusätzliches Wasser

in geringen Mengen zu verkräften, ohne dass die Lösung Verspinnbarkeit bzw. Lösungsqualität/Fadenziehvermögen verliert.

Bei der Ermittlung des Feststoffgehaltes der Spinnlösung mit Auswahl 1 und der mit dieser verbundenen Wasserfällung und Auswaschung wurde ein schweflicher Geruch festgestellt, welcher auf eine Zersetzung der Lösung hinweist. Aus diesem Grund wurde eine weitere Nutzung der Auswahl 1 als Lösungsmittel im weiteren Projektablauf ausgeschlossen. Für die Weiterarbeit wurde ebenfalls die Auswahl 4 ausgewählt, da es von der Herstellung und vom Preis her Vorteile hat.

Somit wurde aus den ca. 30 potenziellen und untersuchten Lösungsmitteln zwei ausgewählt, nämlich Auswahl 1 und Auswahl 4, mit denen im weiteren Projektverlauf erste Spinnexperimente gemacht wurden. Im Weiteren werden diese IF mit den Synonymen PRIF 1 und PRIF 2 bezeichnet (PRIF = Praktisch relevante Ionische Flüssigkeit).

2.5 Spinnversuche (Labormaßstab) Anpassung der Spinntechnik

In diesem Teil ging es vor allem darum, bestehende Spinntechnik (Lösungsherstellung, Spinnlösungslagerung, -entgasung, System Dosierpumpe, Düsenpaket, Fällbad) entsprechend auszuwählen und zu modifizieren und den Teil Faserverstreckung und Faserwäsche zu ergänzen. Ein Foto des Spinnstandes, bestehend aus jeweils beheizbaren mit N_2 druckbeaufschlagten Spinnlösungsbehälter, Pumpenblock und Düsenaufnahme sowie Spinndüse, Spinnbad, 2 Streck- und 4 Wascheinheiten mit Temperatursteuerung sowie Aufspuleinrichtung, ist in der Abbildung 2 gegeben.



Abbildung 3: Spinnapparatur zur Herstellung von PAN-Fasern aus Lösungen in ionischen Flüssigkeiten mit Spinn-, Wasch- und Verstreckeinheiten

2.6 Spinnversuche (Labormaßstab) Teil Lösungsherstellung

2.6.1 Vergleichende Lösungsherstellungen und Spinnversuche mit den Lösungsmitteln PRIF 1 und PRIF 2

Aus den beiden Systemen PRIF 1 und PRIF 2 wurden 20%-ige PAN-Spinnlösungen hergestellt und diese durch eine Düse und einen Luftspalt in ein Wasserbad bei 22°C gesponnen und so nach vergleichbaren Herstellungsbedingungen erste Fasern erhalten. Dabei zeigte sich, dass sowohl die Eigenschaften der erhaltenen Spinnlösungen als auch das Verformungsverhalten gleich und als sehr gut zu benennen ist. Bei der zunächst praktizierten Laufzeit von etwa 1 Stunde kam es zu keinen Abrissen oder Wickeln. Die Parameter der versponnenen Lösungen sowie charakteristische Verfahrensparameter und Eigenschaften der erhaltenen Fasern sind in den Tabellen 7 (PRIF 1) und 8 (PRIF 2) zusammengefasst.

Parameter	Einheit	Technologie 1	Technologie 2
Viskosität bei 85°C	Pa s		
- 0-Scherung		129	129
- Scherung bei 300 s ⁻¹		32	32
Fördermenge Spinnpumpe	cm ³ /min	6,64	6,64
Lochzahl / Geometrie Düse	-	3 x 50 x 150 µm	3 x 50 x 150 µm
Austrittsgeschwindigkeit Düse	m/min	2,5	2,5
Düsenverzug	-	2,0	2,8
1. Verstreckverhältnis	-	6	6
2. Verstreckverhältnis	-	1,33	1,33
Summe Verstreckverhältnis	-	8	8
Spinngeschwindigkeit	m/min	40	56
Feinheit	dtex	2,5	1,8
Reißkraft, feinheitsbezogen	cN/tex	53,9	57,4
Dehnung	%	16,4	16,3
E-Modul (0,2 - 0,5%)	cN/tex GPa	849 10,0	910 10,7

Tabelle 7: Spinnlösung, Faserspinnen und Faserparameter PAN auf Basis des Lösungsmittels PRIF 1

Die Temperatur in den Waschbädern (40°C) und den Streckbädern (93°C) wurde konstant gehalten. Weiterhin wurde die Verstreckung in 2 Stufen in Wasserbädern realisiert, wobei die Konfiguration wie folgt war: Fällbad, Waschbad1, Streckbad1, Waschbäder 2 und 3, Streckbad2, Waschbad4, Spulenaufwicklung.

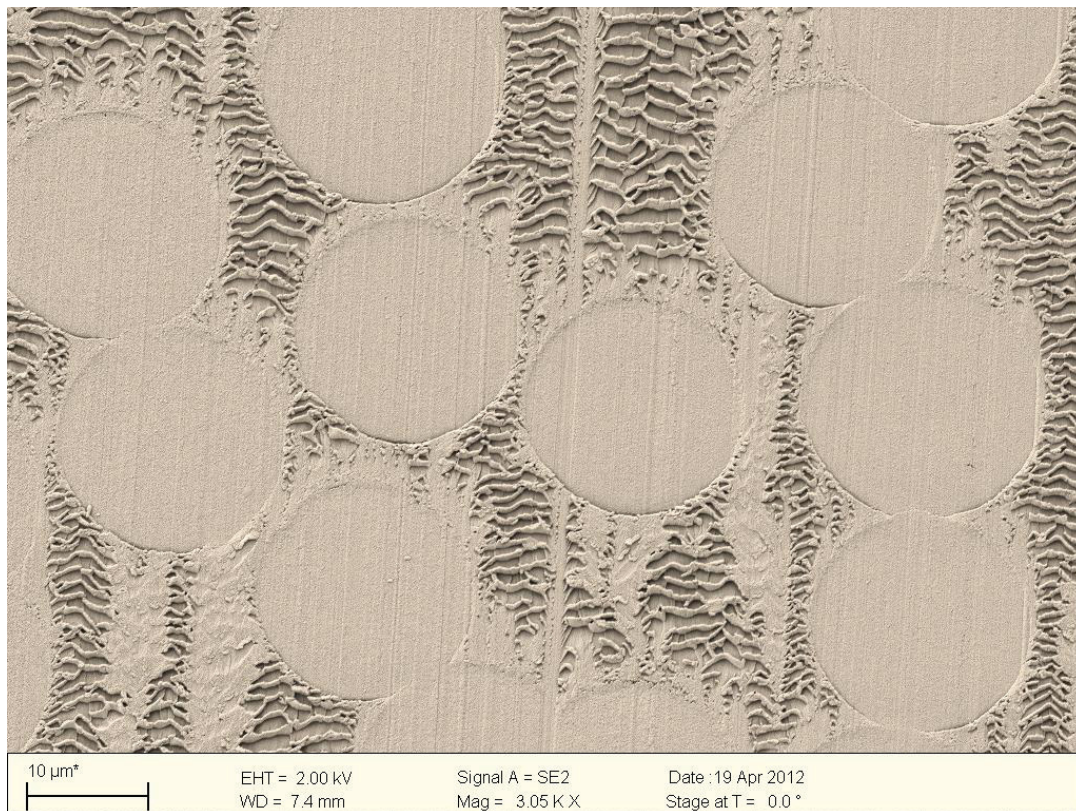
Parameter	Einheit	Technologie 1	Technologie 2
Viskosität bei 85°C - 0-Scherung - Scherung 300 s ⁻¹	Pa s	113 28	165 39
Fördermenge Spinnpumpe	cm ³ /min	6,64	6,25
Lochzahl / Geometrie Düse	-	3 x 50 x 150 µm	3 x 50 x 150 µm
Austrittsgeschwindigkeit Düse	m/min	2,5	2,36
Düsenverzug	-	2,0	2,65
1. Verstreckverhältnis 2. Verstreckverhältnis	- -	6 1,33	6 1,33
Summe Verstreckverhältnis	-	8	8
Spinngeschwindigkeit	m/min	40	50
Feinheit	dtex	2,2	1,8
Reißkraft, feinheitsbezogen	cN/tex	48,7	54,0
Dehnung	%	19,6	17,0
E-Modul (0,2 - 0,5%)	cN/tex GPa	- -	806 9,51

Tabelle 8: Spinnlösung, Faserspinnen und Faserparameter PAN auf Basis des Lösungsmittels PRIF 2

Die erhaltenen Fasern zeigten in Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop kreisrunde Querschnitte (Abbildung 4).

Für die weiteren verfahrenstechnischen Untersuchungen wurde das Lösungsmittel PRIF 2 ausgewählt, da es gegenüber dem PRIF 1 bei annähernd gleichen Eigenschaften der erhaltenen Spinnlösungen einen Preis von etwa nur 1/10 Teil hatte (Laborpreise, sollten

sich aber ebenfalls in ähnlicher Form auf zukünftige Preise auswirken) und somit die Etatbelastung des Projektes schonte. Somit sind die Arbeiten in den folgenden Kapiteln 2,6.2, 2.7 - 2.9 mit dem Lösungsmittel PRIF 2 durchgeführt worden.



**Abbildung 4: REM-Bild einer PAN-Faser, ersponnen aus PRIF 2 - Spinnlösungen;
Verstreckfaktor 8**

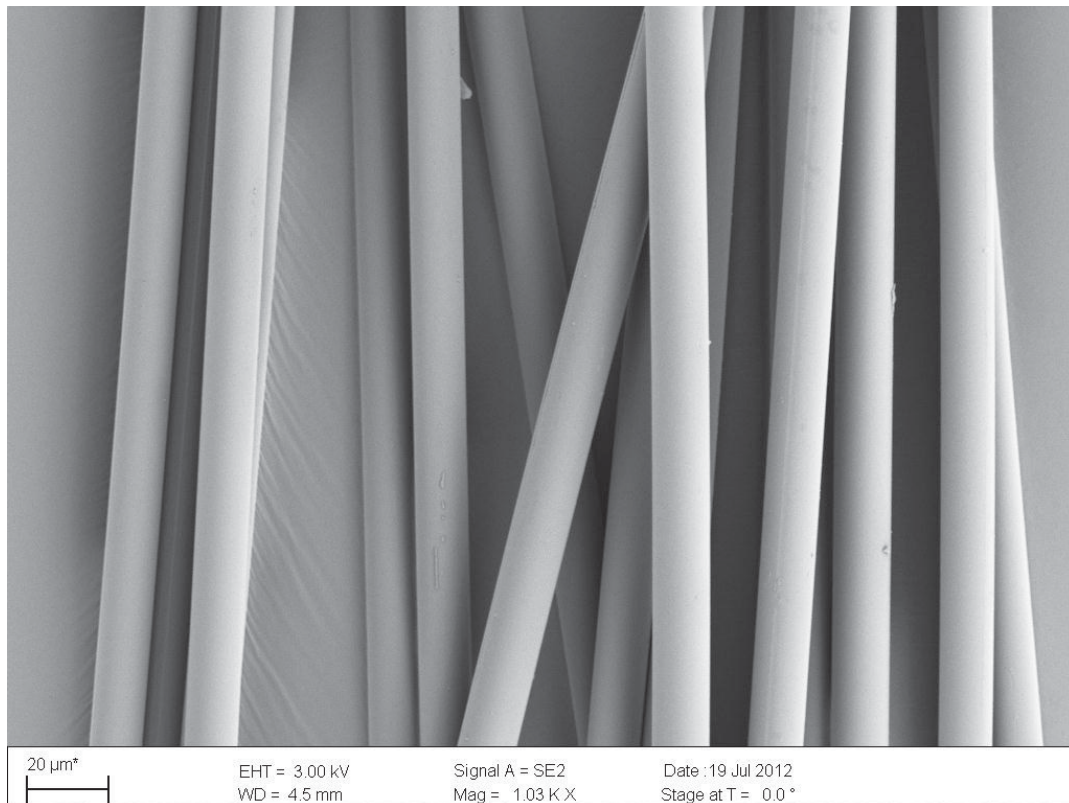


Abbildung 4a: REM-Aufnahme einer PAN-Faser, erhalten aus PRIF 2 - Lösungen

In Abbildung 4a ist zu erkennen, dass die erhaltenen Fasern eine sehr glatte Oberfläche haben ohne erkennbare Risse, Vakuolen oder Poren.

2.6.2 Einfluss von Wasser und Technologie der Lösungsherstellung auf die Qualität der Spinnlösung

Ziel der Untersuchungen in diesem Kapitel war es, einerseits nochmals den Einfluss des Wassergehaltes von Spinnlösungen tiefgründiger zu untersuchen und andererseits eine Technologie zur Herstellung von PAN-Spinnlösungen unter der Voraussetzung zu entwickeln, dass beim Ansatz mit einer wässrigen Phase gestartet wird und im Prozess der Lösungsherstellung überschüssiges Wasser durch Wasserverdampfung im Vakuum entfernt wird.

Zunächst wurde der Einfluss von Wasser in 20%igen Spinnlösungen untersucht, wobei hier an der fertigen Lösung der Wassergehalt durch eine Karl-Fischer Titration festgestellt wurde (siehe Tabelle 9).

Lösung Nr.	Wassergehalt, %	Nullscherviskos., Pas bei 85°C	Cross over (Speicher- = Verlustmodul $G' = G''$, Pa)	Aussage zum Fadenziehvermögen/ Spinnen möglich ja/nein	
1	1,3	206	7060	sehr gut	ja
2	1,4	222	6690	sehr gut	ja
3	1,4	165	7500	sehr gut	ja
4	2,7	128	7920	sehr gut	ja
5	3,3	105	kein	gut	ja
6	3,6	81	kein	gut	ja
7	3,8	nicht untersucht	kein	kein	nein

Tabelle 9: Einfluss des Wassergehaltes auf Viskosität, cross over, Fadenziehvermögen und Spinnbarkeit von 20%igen PAN-Lösungen in PRIF 2

Als zusätzliche Information über den Lösezustand wurde eine mikroskopische Aufnahme eines dünnen Lösungsfilmes herangezogen. Danach waren alle Lösungen ohne erkennbare Partikel oder Gelteilchen. Es ist eindeutig, dass es eine Grenze des Wassergehaltes in Spinnlösungen gibt nach deren Überschreitung ein Faserspinnen aus diesen Lösungen nicht mehr möglich ist. Zwar senkt eine Erhöhung des Wasseranteils die Nullscherviskosität, gleichzeitig sinkt das Fadenziehvermögen und es wird kein „cross over“ in der Viskositätsmessung erreicht, welcher den Angleich von viskosen und elastischen Eigenschaften der Lösung ausdrückt. Somit scheint für ein sicheres Spinnen ein Wassergehalt von $\leq 3\%$ ein wichtiger Parameter für eine verspinnbare Lösung zu sein.

2.7 Spinnversuche (Labormaßstab), Teil Nachreckung und Polymerkonzentration

Zunächst wurde eine 20%-ige PRIF 2 -Lösung in ein wässriges Fällbad (Konzentration 0 - 5% PRIF 2, Temperatur 22°C) gesponnen. Die Experimente wurden so angelegt, dass eine konstante Feinheit angestrebt wurde um die Vergleichbarkeit der erhaltenen Faserparameter zu gewährleisten. Es ist dabei die Verstreckung im ersten Streckbad variiert worden, die Verstreckung im 2. Streckbad wurde konstant gehalten.

Logischerweise musste damit aber bei gleicher Düsenlochgeometrie die Düsenverstreckung (Streckgrad im Luftspalt = Quotient aus Abzugsgeschwindigkeit an der 1. Abzugsgalette nach dem Spinnbad und Lösungsaustrittsgeschwindigkeit am Düsenloch) variiert werden.

Parameter	Einheit	Summe Verstreckverhältnis		
		1 : 5	1 : 8	1 : 10
Viskosität bei 85°C - 0-Scherung - Scherung bei 300 s ⁻¹	Pa s	81 23,5	165 39	81 23,5
Fördermenge Spinnpumpe	cm ³ /min	6,25		
Lochzahl / Geometrie Düse	-	3 x 50 x 150 µm		
Austrittsgeschw. Düse	m/min	2,36		
Düsenverzug	-	4,23	2,65	2,12
1. Verstreckverhältnis	-	4	6	8
2. Verstreckverhältnis	-	1,25	1,33	1,25
Spinngeschwindigkeit	m/min	50	50	50
Feinheit	dtex	1,76	1,77	1,69
Reißkraft, feinheitbezogen	cN/tex	42,7	54,0	54,0
Dehnung	%	18,5	17,0	15,4
E-Modul (0,2 - 0,5%)	cN/tex	731	806	859
	GPa	8,63	9,51	10,1

Tabelle 10: Spinnlösung, Faserspinnen und Faserparameter PAN aus 20% PRIF 2 Lösungen und verschiedener Verstreckung

Einen Überblick der Parameter der versponnenen Lösungen, charakteristische Verfahrensparameter und Eigenschaften der erhaltenen Fasern zeigt Tabelle 10, wobei

die textilen Eigenschaften erhalten wurden, indem die Fasern auf Spulen aufgewickelt, bei 90°C und 15 Minuten in destilliertem Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur auf der Spule getrocknet wurden. Das Ergebnis zeigt eine zu erwartende Abhängigkeit der textilen Eigenschaften vom Gesamtverstreckverhältnis. So steigen prinzipiell Festigkeit und Modul an und die Dehnung der Faser nimmt ab. Im Weiteren wäre zu klären, ob ein Anstieg der Lösungskonzentration eine weitere Steigerung der Eigenschaften Festigkeit / Modul mit sich bringen würde. Weiterhin ist in diesem Teil der Arbeiten zu klären, ob, und wenn, inwieweit die Art und Weise der Verstreckung Auswirkung auf Fasereigenschaften hat.

In Tabelle 11 sind die erhaltenen Daten mit etwa analogen Verstreckungen für eine 23%-ige Spinnlösung zum Vergleich mit den in Tabelle 10 erzeugten Fasern für eine 20%-ige Lösung gegeben aufgeführt.

Die in diesen Experimenten genutzten Fällbäder hatten eine Konzentration von 10% PRIF 2 und eine Temperatur von 25°C. Die Temperaturen in Wasch- und Streckbädern entsprachen den vorher in Kapitel 2.6.1 angegebenen.

Röntgenweitwinkeluntersuchungen an den Proben mit verschiedenem Reckgrad zeigen, dass sich die Halbwertsbreite mit zunehmender Orientierung verringert und der daraus errechnete Orientierungsfaktor erhöht, was in der Abbildung 5 dargestellt ist. Danach zeigen Proben mit Vorzugsorientierung kristalliner Bereiche auf einem Röntgenfilm unterbrochene Ringe, Sicheln oder Punkte im Gesamtstreubild. Je schmaler diese Muster, desto höher ist die Orientierung. Diese Untersuchungen basieren auf Arbeiten von Hinrichat al [4].

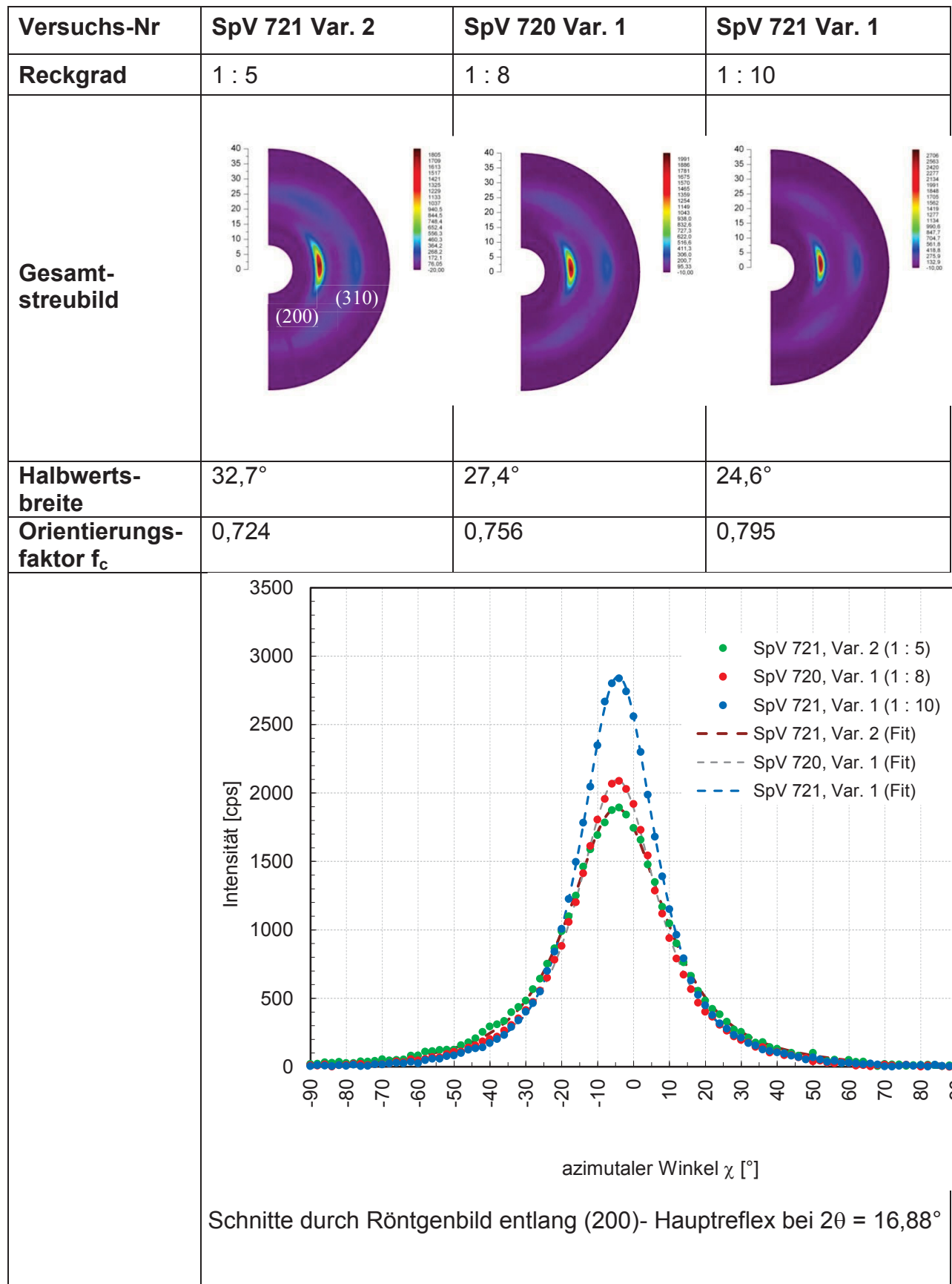


Abbildung 5: Röntgenweitwinkeluntersuchungen an PAN-Fasern mit unterschiedlichem Reckgrad

Zum besseren Verständnis ist in Anlage 1 zum Bericht eine ausführliche Erklärung zu Grundlagen der Röntgenweitwinkelstreuung und zur Interpretation der Ergebnisse an PAN-Fasern gegeben.

Die Ergebnisse in Tabelle 11 zeigen, dass der Ort und die Aufteilung der Verstreckung keinen oder einen geringen Einfluss auf die erreichbaren mechanischen Parameter haben (1. und 2. Spalte mit Verstreckverhältnis 5). Aus den Daten wird wiederholt ersichtlich, dass mit Erhöhung der Verstreckung die Festigkeits- und E-Modulwerte ansteigen und die Dehnung geringfügig absinkt. Allerdings, berücksichtigt man in den jeweils durchgeführten Experimenten den durchweg weit über 1 liegenden Düsenverzug des Lösungsstrahles im Luftspalt und betrachtet ihn ebenfalls als Verzug, so liegen fast alle Experimente bei dem Wert der Gesamtverstreckung, welche das Produkt aus Düsenverzug, Verstreckverhältnis 1 und 2 ist, bei 24 (außer dem Versuch in der letzten Spalte; Wert bei 27).

durchgeführten Verstrecken im Luftspalt an dem hochviskosen System PAN/PRIF 2 ein Teil der Orientierung der PAN-Ketten erfolgt und im Fällbad fixiert wird.

Logischerweise ist zur Erreichung einer konstanten Feinheit bei dem vorgegebenen Durchmesser der Düsenbohrungen unabhängig vom Verstreckverhältnis nach dem Fällbad der Gesamtverzug gleich. Der Anstieg der mechanischen Werte im Experiment der letzten Spalte mit dem Reckverhältnis 8,3 ist nur zum Teil der Steigerung des Reckverhältnisses gestundet; der größere Teil ist aller Wahrscheinlichkeit auf die Absenkung der Feinheit zurückzuführen. Ein höheres Reckverhältnis als 8,3 führte zum Faserriss in der Verstreckung und stellt bei den Bedingungen der Lösung (Polymer und 23% Konzentration) die Grenze dar.

Im Weiteren wäre zu klären inwieweit der Düsenverzug bereits eine Orientierung in der Faser verursacht. Dazu wurden in einer weiteren Versuchsreihe maximal mögliche bis moderate Düsenverzüge getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 gegeben und veranschaulichen, dass eine mit Düsenverzug und ohne oder wenig Nachverstreckung erzeugte Faser bereits eine, wenn auch geringe, Festigkeit besitzt.

Parameter	Einheit	Summe Verstreckverhältnis				
		5,0	4,8	6,6	7,3	8,3
Viskosität bei 85°C - 0-Scherung - Scherung bei 300 s ⁻¹	Pa s	241 50,7				
Fördermenge Spinnpumpe	cm ³ /min	3,84				
Lochzahl / Geometrie Düse	-	3 x 50 x 150 µm				
Austrittsgeschw. Düse	m/min	1,45				
Düsenverzug	-	4,8	5,0	3,6	3,3	3,3
1. Verstreckverhältnis	-	4	4,8	6,6	7,3	8,3
2. Verstreckverhältnis	-	1,25	1	1	1	1
Gesamtverstreckung Düsenverzug x 1.+2. VV	-	24	24	24	24	27
Spinngeschwindigkeit	m/min	35	35	35	35	40
Feinheit	dtex	1,71	1,65	1,68	1,68	1,50
Reißkraft, feinheitsbezogen	cN/tex	55,8	54,2	59,8	59,6	64,3
Dehnung	%	14,8	14,7	14,2	14,3	14,3
E-Modul (0,2 - 0,5%)	cN/tex	858	869	944	933	993
	GPa	10,1	10,3	11,1	11,0	11,7

Tabelle 11: Spinnlösung, Faserspinnen und Faserparameter PAN aus 23% PRIF 2 - Lösungen und verschiedener Verstreckung

Parameter	Einheit	Düsenverzug					
		3,1	4,9	8,2	12,2	17,5	23,8
Viskosität bei 85°C - 0-Scherung - Scherung bei 300 s ⁻¹	Pa s	182 40,3		270 52,1		182 40,3	
Fördermenge Spinnpumpe	cm ³ /min	3,84				3,84	
Lochzahl / Geometrie Düse	-	3 x 50 x 150 µm		7 x 50 x 150 µm		3 x 50 x 150 µm	
Austrittsgeschw. Düse	m/min	1,43	1,43	1,42	1,43	1,43	1,40
1. Verstreckverhältnis	-	8	5	3	2	1,4	1
2. Verstreckverhältnis	-	1	1	1	1	1	1
Gesamtverstreckung Düsenverzug x 1.+2. VV	-	24,8	24,5	24,6	24,4	24,5	23,8
Spinngeschwindigkeit	m/min	35	35	35	35	35	33,3
Feinheit	dtex	1,65	1,65	1,83	1,70	1,63	1,75
Reißkraft, feinheitsbezogen	cN/tex	56,8	47,0	38,9	25,7	19,9	16,1
Dehnung	%	13,3	16,9	15,3	15,9	13,4	48,1
E-Modul (0,2 - 0,5%)	cN/tex	887	793	704	661	613	531
	GPa	10,5	9,36	8,31	7,80	7,23	6,27

Tabelle 12: Spinnlösung, Faserspinnen und Faserparameter PAN aus 23% PRIF 2-Lösungen und verschiedenen Düsenverzügen

Die Daten belegen, dass der Düsenverzug einen gewissen Beitrag zur Orientierung liefert. Bei den konventionellen Nassspinnverfahren aus organischen polaren Lösungsmitteln wird diese Festigkeit nicht erreicht, da dort der Düsenverzug in der Regel negativ ist bzw. bei diesen eine Stauchung des aus der Düse austretenden Lösungsstrahles erfolgt. Im Röntgen untersuchte Fasern zeigen dabei folgende Orientierungsparameter (Tabelle 13):

Düsenverzug	3,1	3,8	4,9	8,2	12,2	17,5	23,8
Nachreckung	8	6,5	5	3	2	1,4	1
Gesamtverzug	24,8	24,7	24,5	24,6	24,4	24,5	23,8
Halbwertsbreite, °	22,6	23,6	24,7	24,4	30,8	26,0	24,9
Orientierungs- faktor f_c	0,802	0,807	0,789	0,789	0,736	0,763	0,784

Tabelle 13: Orientierungswerte aus Röntgenuntersuchungen an Fasern, erhalten aus 23%igen Lösungen und unterschiedlichen Düsen- und Nachverstreckungen

Auch diese Daten belegen, dass die Orientierung mit steigender Nachverstreckung ansteigt.

Vergleicht man die Faserparameter bei vergleichbaren Bedingungen, jedoch hergestellt aus verschiedenen konzentrierten Lösungen, so wird ersichtlich, dass ein Anstieg der Lösungskonzentration auch einen Anstieg mechanischer Werte bedingt. In der Tabelle 14 sind diese Werte nochmals zusammengefasst.

Lösungskonzentration, %	Einheit	20	23	23
Düsenverzug		4,2	5,0	4,8
Verstreckverhältnis	-	5	4,8	5
Feinheit	dtex	1,76	1,71	1,65
Reißkraft, feinheitsbezogen	cN/tex	42,7	55,8	54,2
Dehnung	%	18,5	14,8	14,7
E-Modul (0,2 - 0,5%)	cN/tex GPa	731 8,63	858 10,1	869 10,3

Tabelle 14: Einfluss der Lösungskonzentration an PAN in PRIF 2 auf Fasereigenschaften

Besonders gravierend ist der Unterschied in den Festigkeitswerten. Das hängt sicher damit zusammen, dass bei der hochviskoserer 23%igen Lösung die realisierte Orientierung im Luftspalt größer ist und auch auf Grund der höheren Viskosität vor und während der Fixierung im Fällprozess besser erhalten bleibt.

Ein weiterer Vorteil einer höherkonzentrierten und damit höherviskosen Lösung ist deren Verhalten beim Anspinnen. Je höher die Lösungsviskosität desto besser ist das

Anspinnverhalten, welches sich im momentanen problemlosen Vereinzeln der Fäden im Luftspalt nach Abzug aus dem Fällbad zeigt. Weiterhin verbessert sich die Gleichmäßigkeit im Luftspalt; die einzelnen Fasern sind ruhig, parallel „gespannt“; dadurch wird ein Verkleben im Luftspalt durch das bei 20%-igen Lösungen beobachtete Flattern der Kapillaren, welches mehrfache Faserverklebungen nach sich ziehen kann, vermieden. In Abbildung 6 ist eine REM-Aufnahme mit solchen verklebten Fasern dargestellt.

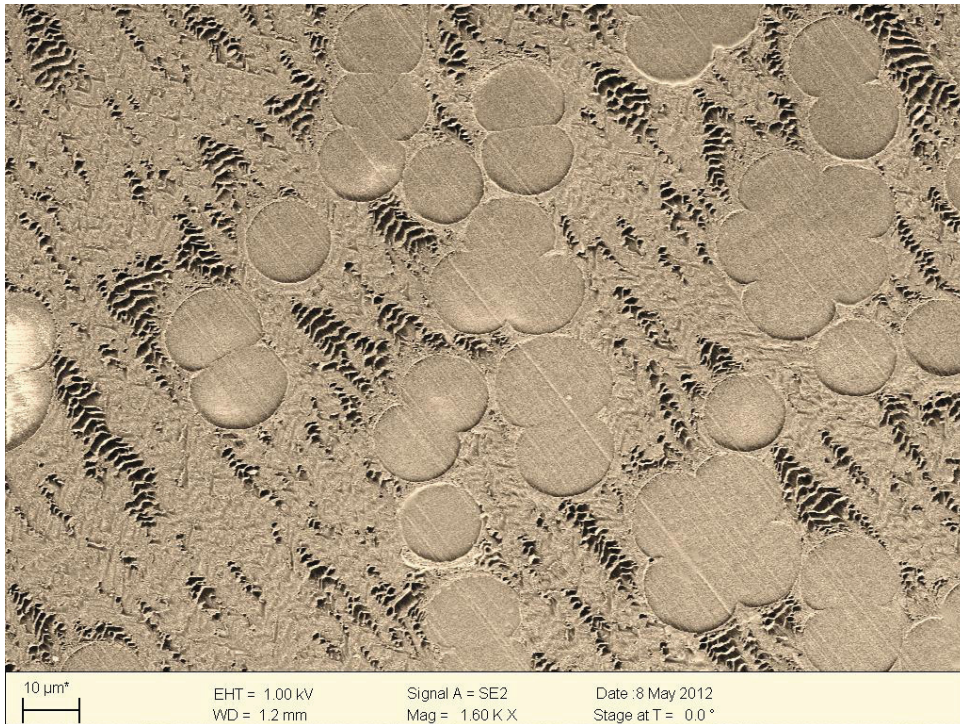


Abbildung 6: Mehrfach verklebte PAN-Fasern, aus Lösungen 20% PAN in PRIF 1 erhalten

2.8 Zusammenhang zwischen Polymerkonzentration, Viskositäten, Spinnverhalten und Reckgrenze

In diesem Teil werden einige Abhängigkeiten oben genannter Größen dargestellt und diskutiert.

Aus den durchgeführten Untersuchungen und Experimenten sind folgende Aussagen ableitbar:

- mit Zunahme der Polymerkonzentration von 20 bis 30 % nimmt die Nullscherviskosität scheinbar linear zu.
- Die scheinbare Grenze der Verspinnbarkeit von 30%-igen PAN/PRIF 2-Lösungen ist durch Anhebung der Temperaturen in der Lösungsherstellung und Verspinnung von

- >100°C überwindbar. Entsprechende Experimente wurden a. G. der Anlagenkonfiguration (Temperierung mit Wasserthermostat) nicht durchgeführt.
- Mit Zunahme der Lösungskonzentration, respektive der Viskosität, erhöht sich der Anteil des Erhaltens einer Orientierung der Polymerketten im Luftspalt. Die Orientierung wird bei höherer Viskosität eher eingefroren; eine Relaxation in den ungeordneten Zustand wird behindert.
 - Mit Zunahme der Lösungskonzentration, respektive der Viskosität, sinkt die mögliche Nachreckgrenze. Allerdings garantiert der im vorhergehenden Anstrich erläuterte Effekt im Luftspalt trotz niedrigerer Nachreckung annähernd gleiche Gesamtorientierung, ausgedrückt durch die Festigkeits- und Modulwerte. Die Tabelle und Abbildung zeigen die entsprechenden Einzelheiten.

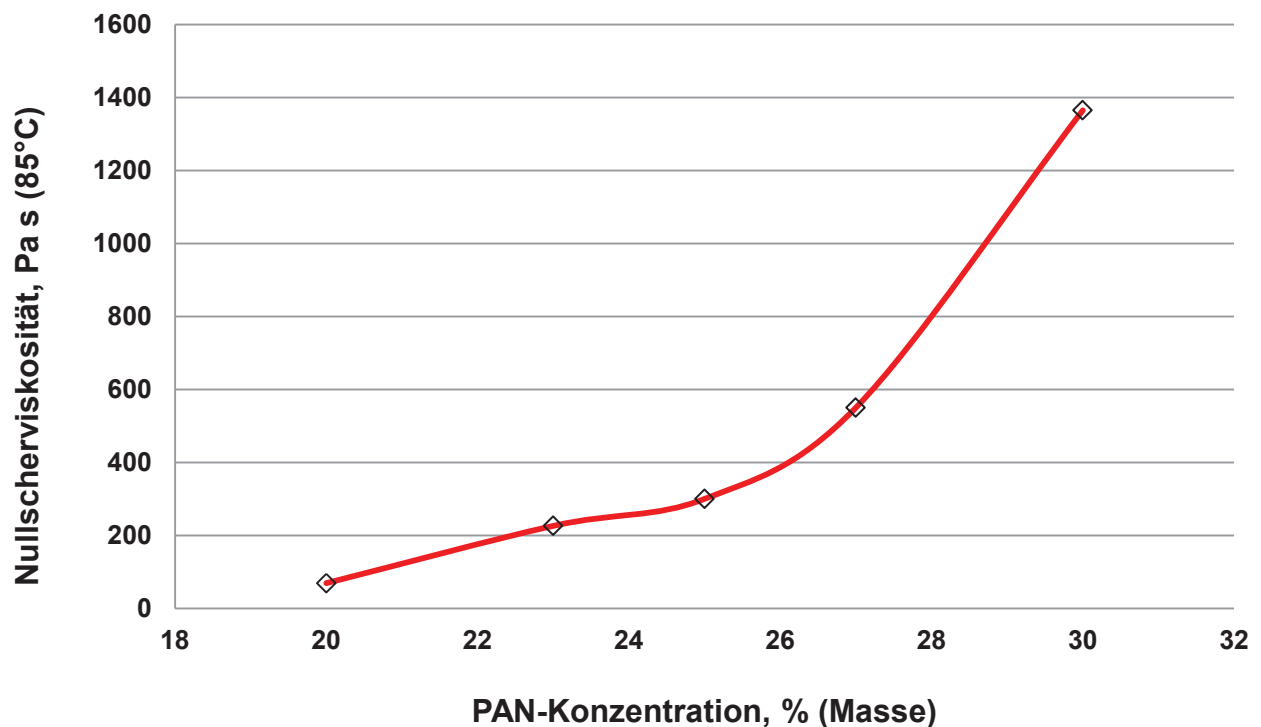


Abbildung 7: Abhängigkeit der Nullscherviskosität von der PAN-Konzentration einer Polymerlösung in PRIF 2, Spinnengeschwindigkeit 35m/min

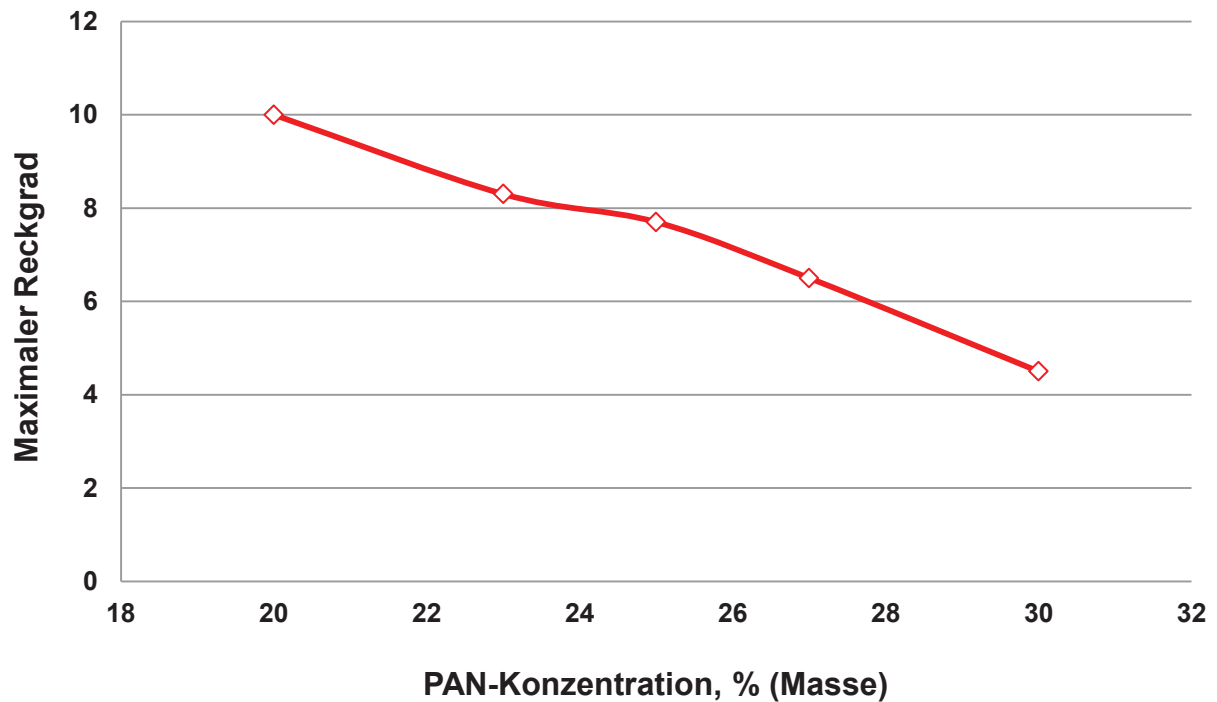


Abbildung 7: Abhängigkeit der maximal möglichen Nachreckung nach dem Fällbad von der PAN-Konzentration einer Polymerlösung in PRIF 2, Spinn- geschwindigkeit 35m/min

PAN-Konzentration, %	20	23	25	27	30
Festigkeit, cN/tex	54,0	61,2	63,5	63,6	62,1
Dehnung trocken, %	15,4	14,6	13,7	13,6	12,9
E-Modul (0,2 - 0,5%), GPa	10,1	11,1	11,1	11,5	11,2
Reckgrad nach Fällbad	10	8	7	6	4
Gesamtreckgrad incl Düsenverzug	21,2	24,7	26,5	27,6	30,3

Tabelle 15: Gegenüberstellung von Polymerkonzentration, Festigkeitswerten und Reckgrad, Bezug Fasern der Feinheit 1,7 dtex, Spinn- geschwindigkeit 35 m/min

In Abbildung 8 ist die Abhängigkeit der Faserfestigkeit vom Reckgrad dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei einer so hohen Konzentration von 30% bereits bei niedrigen Reckgraden eine hohe Festigkeit erhalten werden kann. So werden bereits bei einem Reckgrad von 2 feinheitsbezogene Festigkeitswerte von knapp 50 (Abb. 8) bzw. in einem durchgeführten 2. Experiment von 52 cN/tex erreicht. Die Reckgrenze von 4 ergibt sich daraus, dass bei einer über diesen Wert realisierten Reckung zwar eine weitere Orientierung der Ketten im Polymer aber gleichzeitig eine Absenkung der Festigkeit durch in der Faser entstehende Mikrorisse der Polymeraggregate resultiert. Durch die Abbildung 8 wird ebenfalls die Aussage bestätigt, dass bei höherviskosen Lösungen die im Luftspalt erzeugte Orientierung eher eingefroren wird als in vergleichbar niedrigviskoser Systemen.

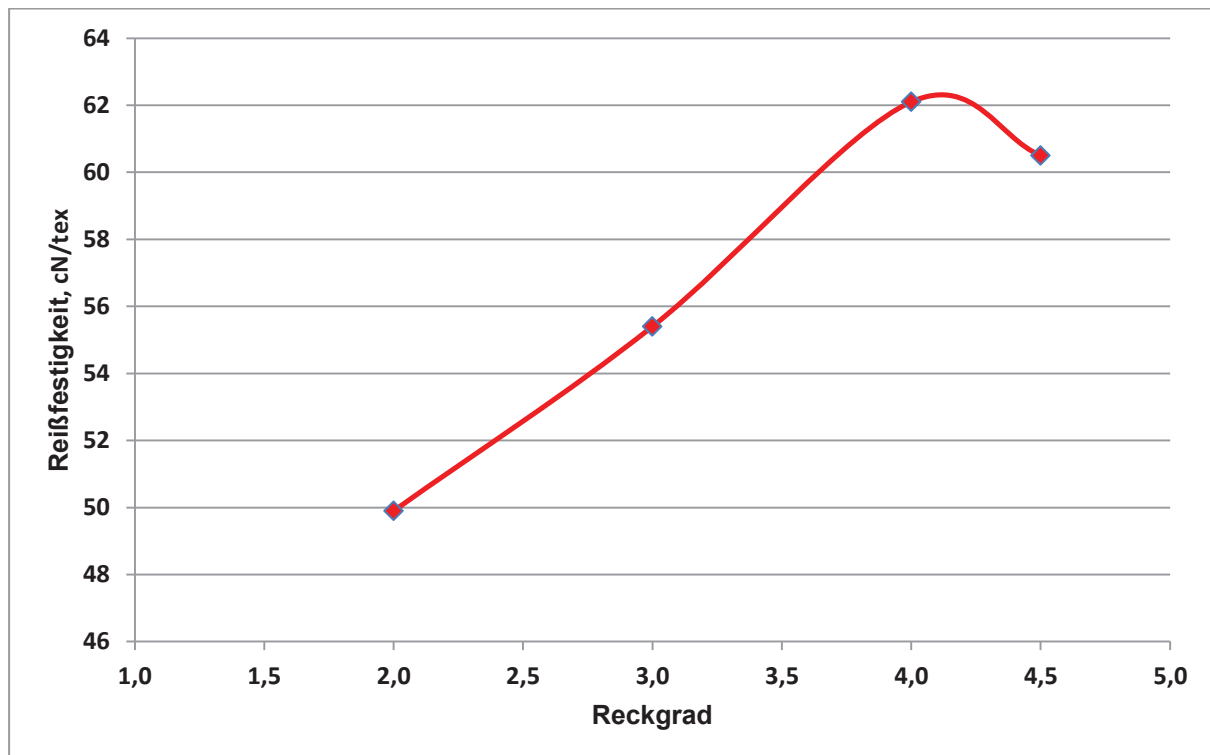


Abbildung 8: Abhängigkeit der Festigkeit vom Reckgrad nach dem Fällbad einer 30%-igen Polymerlösung in PRIF 2, Spinnengeschwindigkeit 35m/min, Feinheit 1,8 dtex

2.9 Spinnversuche (Labormaßstab), Teil Fällbad

In diesem Teil der Arbeiten wird der Einfluss der Fällbedingungen auf die erhaltenen Fasern untersucht. Dabei waren die zu variierenden Parameter die Fällbadtemperatur und die -konzentration. Die Fällbadstrecke, Luftspalt sowie Bedingungen in der Wäsche / Verstreckung wurden konstant gehalten. In Tabelle 16 sind die erhaltenen Werte mit der Festigkeitscharakteristik der Fasern zusammengefasst; in Tabelle 17 sind bei einer vorgegebenen Fällbadkonzentration/ -temperatur ebenfalls die textilen Werte erhaltener Fasern bei etwas verschiedenen Verstreckungen angegeben.

Fällbadkonzentration, % (Masse)	0	10	20	30	30
Fällbadtemperatur, °C	28				10
Nachreckverhältnis	6				
Gesamtverstreckung (Düse+ Nachreckung)	26,5				
Feinheit, dtex	1,67	1,69	1,70	1,77	1,73
Festigkeit, cN/tex	57,7	58,6	60,1	56,2	57,3
Dehnung trocken, %	15,5	12,6	13,8	14,1	14,5
E-Modul (0,2 - 0,5%), GPa	10,6	11,3	11,1	10,6	10,5

Tabelle 16: Textilphysikalische Werte von PAN-Fasern, erhalten aus 25%-igen PRIF 2-Lösungen in verschiedenen Fällbädern; Spinnengeschwindigkeit 35m/min

Es ist zu erkennen, dass im betrachteten und untersuchten Bereich der Fällbadkonzentration so gut wie kein Einfluss auf die Festigkeits- und Dehnungscharakteristik der erhaltenen Fasern zu existieren scheint. Geringe Unterschiede von < 3 cN/tex zwischen

den Varianten sind mit der normal zu erwartenden Streuung erklärbar. Ebenfalls der betrachtete Temperaturbereich von 10 bis 28 °C lässt bei der untersuchten Konzentration von 30% PRIF 2 im Fällbad keinen signifikanten Unterschied in den Faserwerten erkennen. Somit lässt sich ableiten, dass innerhalb des untersuchten Bereiches kaum Auswirkungen auf Fasereigenschaften zu erwarten sind. Darum wird in nachfolgenden Experimenten mit der Spinnbadtemperatur 23°C (übliche Raumtemperatur mit minimal notwendiger Temperierung) und der Spinnbadkonzentration von 30% gearbeitet.

Nachreckverhältnis	6	6,5	7	7,5
Fällbadtemperatur, °C	10			
Fällbadkonzentration, % (Masse)	30			
Gesamtverstreckung (Düse+ Nachreckung)	26,5			
Feinheit, dtex	1,73	1,71	1,68	1,73
Festigkeit, cN/tex	57,3	63,2	63,5	60,5
Dehnung trocken, %	14,5	15	13,7	14,3
E-Modul (0,2 - 0,5%), GPa	10,5	10,8	11,1	10,7

Tabelle17: Textilphysikalische Werte von PAN-Fasern, erhalten aus 25%-igen PRIF 2-Lösungen bei verschied. Reckverhältnissen; Spinnengeschwindigkeit 35m/min

Aus Tabelle 17 ist erkennbar, dass das Werteniveau innerhalb des untersuchten Bereiches des Reckverhältnisses wenige Unterschiede aufweist. Es scheint so, dass bei Überschreitung des Reckverhältnisses von 7 durch eine Überreckung teilweise Mikrorisse in der Polymermatrix entstehen, welche eine tendenzielle Absenkung der Festigkeitswerte verursachen. Im Großen und Ganzen sind die erhaltenen Werte aber sehr ähnlich;

möglicherweise war das bei dieser höherkonzentrierten, höherviskosen Lösung auf Grund der identischen Gesamtverstreckung (im Luftspalt + Reckung) nicht anders zu erwarten.

2.10 Wiedereinsatz von Spinnbad aus dem Faserspinnprozess als Lösungsmittel

Ziel der Arbeiten in diesem Kapitel war es zu untersuchen, inwieweit sich aufgesammeltes Spinnbad, welches in den vorhergehenden Spinnexperimenten erhalten wurde, als Grundlage für eine Lösungsherstellung nutzen lässt.

Dazu wurde das 30%-ige Spinnbad filtriert, durch Vakuumdestillation auf 90 % aufkonzentriert, danach das nicht getrocknete PAN-Pulver zugegeben, diese Mischung unter Temperatur/Scherung/Wasserverdampfung im Vakuum weiter entwässert bis eine Spinnlösung erhalten wurde. Diese Lösung und eine Vergleichslösung, erhalten aus 99%-igem frischem PRIF 2, wurden unter vergleichbaren Bedingungen und Einstellungen zu Fasern gesponnen. Bezüglich der verbalen Einschätzung des Spinnverhaltens ist festzuhalten, dass die aus recyceltem Spinnbad hergestellte Lösung sehr sicher, ohne Spinnstörungen, lief und, dem aus frischem PRIF 2I hergestellten entsprach.

In Tabelle 18 sind die allgemeinen Parameter der beiden Lösungsverspinnungen und in den Abbildungen 9 und 10 die erhaltenen textilen Werte in Abhängigkeit vom realisierten Spinnverzug dargestellt.

Eingesetzte PRIF 2	Frisch wie angeliefert (Vergleichslösung)	aus 30% Spinnbad hergestellte PRIF 2 (ohne Reinigung)
Spinnlösung - Konzentration soll/ist	25 / 24,6	25 / 25,2
- 0-Scherviskosität (85°C), Pa s	222	302
- Temperatur, °C	95	95
Düse	5 x 50 Loch x 150 µm	
Fällbad - Konzentration PRIF 2, %	30	
- Temperatur, °C	23	
Spinnengeschwindigkeit, m/min	35	
Feinheit (Bereich), dtex	1,57 - 1,68	1,68 - 1,75

Tabelle 18: Allgemeine Parameter verschieden hergestellter Spinnlösungen und deren anschließender Erspinnung zu Fasern

Die in den Abbildungen 9 und 10 zu erkennenden Unterschiede in Festigkeit und Modul bei geringeren Reckgraden lassen sich zum Teil auch durch den etwas feineren Titer der Varianten Frisch-PRIF 2 erklären. Bei einem Reckgrad von 7,5 sind diese Unterschiede nicht mehr zu erkennen. Gemessene Dehnungswerte liegen bei beiden Varianten, fast unabhängig vom Reckgrad, bei 15 - 16,5 %.

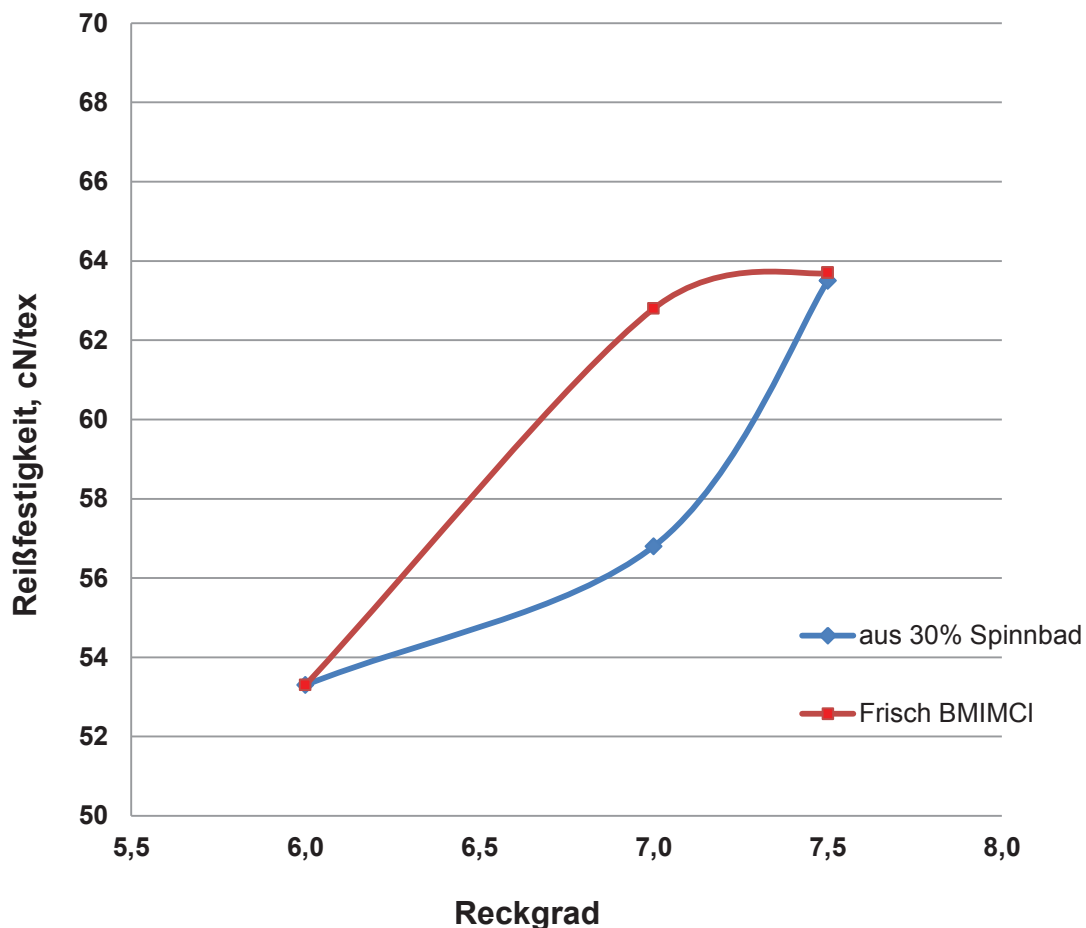


Abbildung 9: Vergleich der Festigkeitswerte von PAN-Fasern, erhalten aus recyceltem und frischem PRIF 2 - Lösungen bei verschiedenen Reckgraden

Weiterhin ableitbar ist, dass der Einsatz von wässrigem PRIF 2 für eine Lösungsherstellung möglich ist. Das wurde in vorherigen Arbeiten schon entsprechend den Ergebnissen, welche im Kapitel 2.6.2 dargestellt wurden, am System PRIF 2 (99%) mit Wasserzusatz verdünnt zu 70 - 90 %-igem PRIF 2 getestet. Dabei ist für eine qualitativ hochwertige Spinnlösung wichtig, dass die Restmenge an Wasser im System der Spinnlösung nicht über 3% liegen sollte, was durch die Wahl der Vakuum-Temperaturbedingungen gesteuert werden kann.

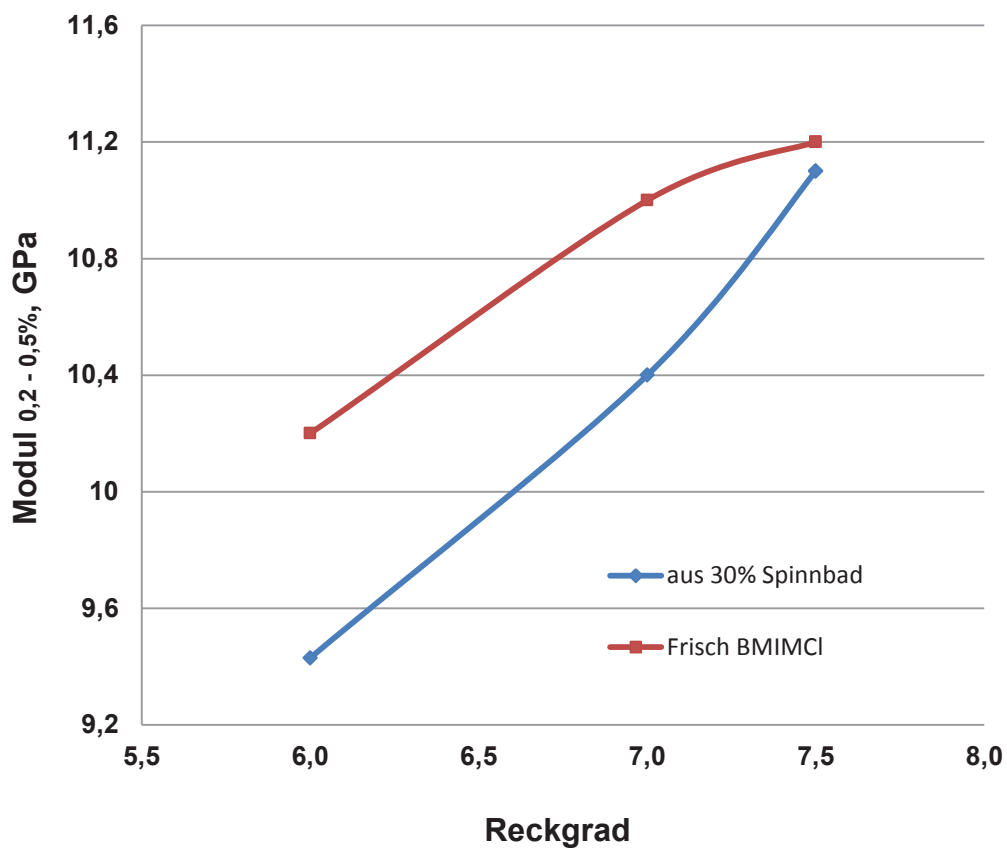


Abbildung 10: Vergleich der Module von PAN-Fasern, erhalten aus recyceltem und frischem PRIF 2 - Lösungen bei verschiedenen Reckgraden

2.11 Spinnversuche im halbtechnischen Maßstab

Mit den erworbenen Erkenntnissen wurde im Folgenden Spulen mit einer Lauflänge von jeweils 3500 m aus PRIF 2 Lösungen hergestellt. Zur Reproduktion der Ergebnisse wurden 3 Experimente hintereinander gemacht. Zum Einsatz kam frische PRIF 2. Die Parameter der Spinnlösung, die wichtigsten Einstellungen der Spinnerei und die erhaltenen textilphysikalischen Ergebnisse der Faserprüfung sind in Tabelle 19 dargestellt.

Lösungskonzentration, %	Einheit	Versuch Nr. 1	Versuch Nr. 2	Versuch Nr. 3
Geprüfte PAN-Konz. in der Lösung,	%	24,0	23,9	24,1
Wassergehalt Spinnlösung	%	1,1	0,9	1,0
Nullscherviskosität bei 85 °C	Pa s	282	290	292
Düsenlochanzahl	-	350	350	350
Düsenverzug	-	5,5	5,5	5,5
Nachreckverhältnis	-	6,6	6,6	6,6
Summe Verstreckverhältnis	-	36,3	36,3	36,3
Feinheit	dtex	1,22	1,20	1,24
Reißkraft, feinheitsbezogen	cN/tex	65,2	64,5	65,0
Dehnung trocken	%	15,1	14,9	15,2
E-Modul (0,2 - 0,5%)	cN/tex	871	880	877
	GPa	10,3	10,4	10,3

Tabelle 19: Halbtechnisch hergestellte PAN-Filamente, ersponnen aus 24%-igen PRIF 2-Spinnlösungen

Wie aus den drei parallel durchgeführten Experimenten zu erkennen, sind sowohl die erhaltenen Prozessparameter als auch die Eigenschaften der erhaltenen Fasern sehr konstant. Weiterhin bieten die im entwickelten Faserherstellungsprozess erhaltenen Filamente im Zusammenhang mit einer Faserfeinheit auf niedrigem Niveau und gleichzeitig guten mechanischen Parametern und den runden Querschnitten (das entsprechend passfähige PAN-Copolymer vorausgesetzt) sehr gute für eine Precursorfaser zur Carbonfaserherstellung.

3. Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit, Bezugnahme auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Ziele, welche im Antrag formuliert wurden, sind vollständig erreicht. Die erreichten Ergebnisse grenzen sich von früheren eigenen und den Arbeiten Dritter ab und stellen eine abgerundetes Forschungsprojekt dar, auf Basis dessen Unternehmen auf dem Gebiet der Entwicklung, Errichtung und Betreibens von Chemiefaserherstellungen neue Aktivitäten begründen können.

Das Projekt wurde auf folgender Grundlage durchgeführt:

- Leistungszeitraum: 01.03.2011 bis 28.02.2013
- Gesamtaufwand der Ausgaben: 343.936,00 €
 - davon 47.850 € Investitionen und 19.500 € Material und Kleingeräte
- Verwendung der Zuwendung aus Mitteln des Bundeshaushaltes (BMWT) Programm INNO-KOM-Ost-Modul:
 - Marktorientierende Forschung und Entwicklung (MF): 240.753,00 €

Das Ziel der geplanten Arbeiten war die Lösung von wissenschaftlichen, experimentellen und technischen Details zur Entwicklung einer neuen Verformungstechnologie von Polyacrylnitril aus Lösungen in Ionischen Flüssigkeiten zu Fasern.

Um dieses Ziel zu erreichen wurde eine Vielzahl von Reihen verschiedener Grundlagentuntersuchungen angestellt. Die aufwändige Kombination der verschiedenen Einflussfaktoren innerhalb der technologischen Linie der Fasererzeugung ergab ein reproduzierbares Grund-Know how.

Die geleisteten Arbeiten dazu waren deshalb notwendig und nach eigenen Einschätzungen durchaus angemessen.

4. Wirtschaftliche Verwertung der Vorhabensergebnisse, aktualisierter Verwertungsplan

Zielgruppen für die wirtschaftl. Verwertung des FuE-Ergebnisses, Anwendungsbereiche:

- Unternehmen des Maschinenbaus
- Technologie- und Ingenieurbüros
- Hersteller von Chemiefasern, insbesondere PAN-Fasern
- Anwender und Verarbeiter technischer Fasern (hochfeste und Carbonfasern) und Textilfasern

Markt- und Wettbewerbssituation, Charakterisierung der Marktgröße, der Marktentwicklung und des angestrebten Marktanteils

Weltweit werden etwa 2,3 Mio. t PAN-Fasern hergestellt, wobei der Hauptanteil davon, ca. 1,95 Mio. t, dem Textilfasermarkt zugeschrieben werden kann. Der zweite, vom Umfang zwar niedrigere, Teil ist im Segment der technischen Textilien bzw. Fasern angesiedelt, wobei hier wiederum im Wesentlichen zwei Teilmärkte eine Rolle spielen. Zum einen ist das die Herstellung von Verstärkungsfasern für Kunststoffe und Beton sowie Flockware, zum anderen ist das der hochpreisige Sektor der Precursorfaserherstellung für Carbon- bzw. Grafitfasern. Die Prozesse zur Herstellung dieser Faser sind technisch perfektioniert jedoch besitzen sie auch Nachteile (Giftigkeit, Korrosion, Struktureigenschaften).

Fasern, erzeugt mit der im Projekt erarbeiteten neuen Technologie besitzen eine kompakte Struktur, sehr gute mechanische Eigenschaften und einen originären runden Querschnitt. Mit diesen Eigenschaften sprechen sie vor allem verstärkt den Sektor der technischen Textilien/Fasern an. Aber auch eine neue Textilfaser auf Grundlage dieser Fasern bietet Interesse an der Bearbeitung der Aufgabenstellung. So zeigt sowohl EPC GmbH Rudolstadt als auch die Dralon GmbH Dormagen Interesse an einer Weiterentwicklung der Aufgabenstellung.

Wenn man von einem Volumen von 1,95 Millionen Tonnen pro Jahr von zu Textilien verarbeitbaren PAN-Fasern ausgeht, bedeutet eine erste zu errichtende Anlage nach der neuen Technologie von 20 kt/a einen angestrebten Marktanteil von einem Prozent. Weiterhin wird erwartet, dass auf dem Sektor der Precursorfaserherstellung für Carbon- bzw. Grafitfasern bei einem ständig steigenden Marktvolumen, bedingt durch die Notwendigkeit des Leichtbaus für die Energieeinsparung beim Transport, ebenfalls mit der Errichtung einer Anlage zur Herstellung dieser in der Größenordnung von 10 kt/a (ca. 6 kt/a Carbonfasern) gerechnet werden kann. 35 kt Carbonfasern wurden im Jahr 2007 weltweit produziert. Die Landesbank Baden- Württemberg (LBBW) schätzt in einer Studie den Bedarf 2011 auf 60 kt und danach weiter steigend.

Der steigende Bedarf an Carbonfasern wird in den Branchen Luftfahrt, alternative Energieerzeugung, Automobil- und Schienenfahrzeuge, Bausektor, Sport- und Freizeitartikel gesehen.

Marketing- und Vertriebskonzeption für das neue Erzeugnis/Verfahren, Erzeugniskalkulation:

Das TITK ist eine gemeinnützige Forschungseinrichtung. Die im Projekt erarbeiteten Ergebnisse sollen durch Chemiefaserproduzenten, Ingenieur- und Anlagenbaufirmen auf dem Gebiet der Chemiefaserproduktion und Verarbeitern von textilen oder technischen PAN-Fasern genutzt werden.

Die erfolgreichen Erarbeitungen der Verfahrensgrundlagen und des Großteils der Auslegungsdaten für eine Maßstabsvergrößerung bilden die Grundlage zu weiteren Arbeiten zur Überführung in den nächstgrößeren Maßstab. Dazu können im TITK größere Mustermengen dieser neuen PAN-Fasern für die Charakterisierung der Eigenschaftsprofile sowie erste Testungen bei potentiellen Anwendern entwickelt werden. Die verfügbaren Labor- bzw. Technikumkapazitäten können zudem für den Ausbau der entwickelten Basistechnologie und eine potentielle Testung von Mustern verschiedener PAN-Polymerproduzenten genutzt werden.

Durch die erarbeiteten Grundlagen wird es möglich, eine weitere Maßstabsvergrößerung mit dem Ziel der Industrialisierung eines neuen Verformungsverfahrens von PAN-Fasern anzugehen. Es wird erwartet, dass ein solcher Schritt zunächst in einem Pilotanlagenmaßstab von 300 – 500 t/a vollzogen wird, um Probleme der Verfahrensdurchführung in größeren Maßstäben erkennen und bearbeiten zu können. Vor allem die erwarteten neuen Eigenschaften der PAN-Fasern, welche aus einer Nutzung eines organischen ionischen Lösungsmittels resultieren sollten, lassen einen solchen nächsten Schritt als Voraussetzung für eine industrielle Durchsetzung begründen.

Die Eigenschaft der praktischen Nichtflüchtigkeit vom Lösungsmittel der IF auch unter Vakuumbedingungen eröffnet die Möglichkeit, anfallendes Wasser aus den Spinn- und Waschbädern durch einfache Eindampfprozesse des Wassers zu entfernen. Der kosten- und energiespezifische Vorteil gegenüber der z.T. komplizierteren Prozesse der Aufkonzentrierung von organischen Lösungsmitteln ist somit offensichtlich. Gleiches gilt für den Wegfall von Schutz- und Kapselungsmaßnahmen, Aufarbeitung von mit organischen Lösungsmitteln kontaminierten Luftmengen aus den notwendigen Absaugvorrichtungen im Bereich der Spinnerei und Nachbehandlung. Somit sollte eine nach dem neuen Verfahren erzeugte PAN-Faser kostengünstiger und energieeffizienter herzustellen sein. Somit sollte eine nach dem neuen Verfahren erzeugte hochfeste PAN-Faser im Bereich 10 - 15% kostengünstiger und energieeffizienter herzustellen

sein. Ein weiterer Vorteil bei der Kalkulation der Kosten kann aus den besser zu erwartenden Eigenschaften resultieren. Derzeit liegt z.B. der Carbonfaserpreis bei 15 - 28 €/kg [5].

Eigene Umsatzerwartung aus der Verwertung der FuE-Ergebnisse nach Art und Umfang für 5 Jahre nach Projektabschluss mit Ausweis der anteiligen FuE-Kosten und Gewinne, und in Drittunternehmen durch die Nutzung des FuE-Ergebnisses entstehende Umsätze (5 Jahre),

Es ist vorgesehen, die projektgemäße Basistechnologie zur Erzeugung von neuartigen PAN-Fasern in die Wirtschaft zu transferieren.

Zurzeit besteht bereits an der zu entwickelnden Technologie Interesse der Firmen Dralon GmbH Dormagen und EPC Engineering Consulting GmbH Rudolstadt. Diese sind an einer Weiterentwicklung der Technologie (Fragen der Trocknung und Nachbehandlung, sicheres Recycling des Lösungsmittels mit der Erwartung einer Rückgewinnungsquote von $\geq 99,5\%$, Fragen zu Ökologie und vertiefende Fragen der Ökonomie, Wirkung des neuen Lösungsmittels auf Mensch und Umwelt, analytische Fragenstellungen, Scale Up-Betrachtungen u.ä.) interessiert.

Eine Abschätzung der erwarteten wirtschaftlichen Effekte für unser Haus bei Erreichung der Projektziele über einen Zeitraum von fünf Jahren nach Beendigung der Projektlaufzeit zeigt die folgende Tabelle:

Wirtschaftliche Effekte für das TITK

Jahre nach Abschluss des Projektes	FuE-Leistungen (Auftragsforschung und Folgeprojekte), T€	Lizenzeinnahmen
1	125	0
2	125	0
3	200	50
4	200	50
5	200	75

Neben dem Antragsteller können aus einem Technologietransfer in die Wirtschaft, basierend auf dem vorliegenden Projekt folgende Effekte resultieren:

Erwartete indirekte wirtschaftliche Effekte bei Dritten (Umsatzerlöse entlang der Wertschöpfungskette Planung, Bau, Herstellung von Anlagen, PAN-Fasern, Verarbeitung)

Jahre nach Abschluss des Projektes	Umsatzerlöse, T€
1	0
2	2.000
3	5.000
4	10.000
5	10.000

Diese Einschätzung beruht auf dem Bau und der Errichtung einer Pilotanlage zur Faserproduktion (textil- oder technische Fasern). Es steht fest, dass mit der entwickelten Basistechnologie mit Vorteilen bei energetischen Fragen der vereinfachten Aufkonzentrierung des neuen Lösungsmittels eine PAN-Fasergattung mit einem eigenständigen Eigenschaftsprofil entstanden ist, welche das Potenzial eines Umsatzvorteils haben sollte.

Damit lassen sich die geschätzten wirtschaftlichen Effekte über einen Zeitraum von fünf Jahren nach Abschluss des Projektes zu einem Betrag von ca. 29 Mio € zusammenfassen.

5. Bewertung des aktualisierten Verwertungsplanes im Vergleich zum ursprünglichen Verwertungskonzept

Der aktuelle Verwertungsplan entspricht im Großen und Ganzen dem ursprünglichen Verwertungskonzept.

6. Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse

Erfindungen oder Schutzrechtsanmeldungen wurden vom TITK nicht gemacht, da mögliche Ansprüche und Schutzrechte bereits in einer früheren allgemeinen Patentanmeldung gesichert wurden [6].

7. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen (Artikel in Zeitschriften, Seminare, Schulungen, Vorträge, Messen, Ausstellungen, Präsentationen)

Die Vorstellung von Projektergebnissen erfolgte im Rahmen eines öffentlichen wissenschaftlichen Kolloquiums des TITK im Jahr 2012 sowie in einer Vielzahl allgemeiner Vorträge über die Trocken- / Nassverformungskompetenz von nativen Polymeren vor verschiedenen Firmen, dem wissenschaftlichen Beirat des TITK sowie auf nationalen und internationalen Tagungen.

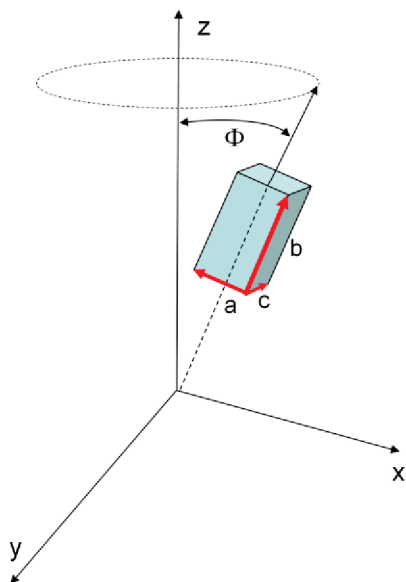
Geplant sind Publikationen der Ergebnisse in Fachzeitschriften. Ebenfalls geplant ist die Vorstellung der Arbeitsergebnisse auf der Homepage sowie im Jahresbericht 2013 des TITK.

Literatur:

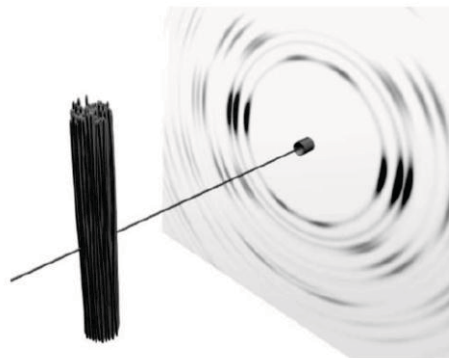
- [1] Martin Tosoni, Darstellung und Charakterisierung von chiralen ionischen Flüssigkeiten mit mesogenen Eigenschaften, Dissertation Universität Stuttgart 2008
- [2] Winterton, N. *Journal Mater. Chem.* **16** (2006) 4281-4293)
- [3] Niemz, F.-G. u.a., *Journal Khim. Volokna*, Nr. 3(1986) S. 7-11
- [4] G. Hinrichsen, H. Orth, *Kolloid Z.* **247** (1971) 844-850 (BAYER AG Dormagen)
- [5] Frost and Sullivan, Carbon Fibres Market 2008
- [6] DE102009019120A1, Formkörper aus Polyacrylnitril und Verfahren zu deren Herstellung

Anlage 1:**Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)**

Die meisten Polymere besitzen in Faser- oder Folienform richtungsabhängige Eigenschaften, da die zwischen den Polymer-Ketten entweder durch H-Brücken oder andere zwischenmolekulare Kräfte gebildeten kristallinen Bereiche eine Vorzugsorientierung aufweisen. Im Spinnprozeß orientieren sich Polymerketten uniaxial, d.h. die ausgebildeten kristallinen Domänen sind entlang der Faserachse statistisch in alle Richtungen gleichmäßig mit einem mittleren Winkel ϕ zur Faserachse gekippt ausgerichtet. Würde eine Einzelfaser untersucht, so könnte diese beliebig um ihre z-Achse gedreht werden und würde doch bei jeder Aufnahme dasselbe Streubild zeigen.



Schematische Darstellung eines um die Faserachse z gekippten Kristallits

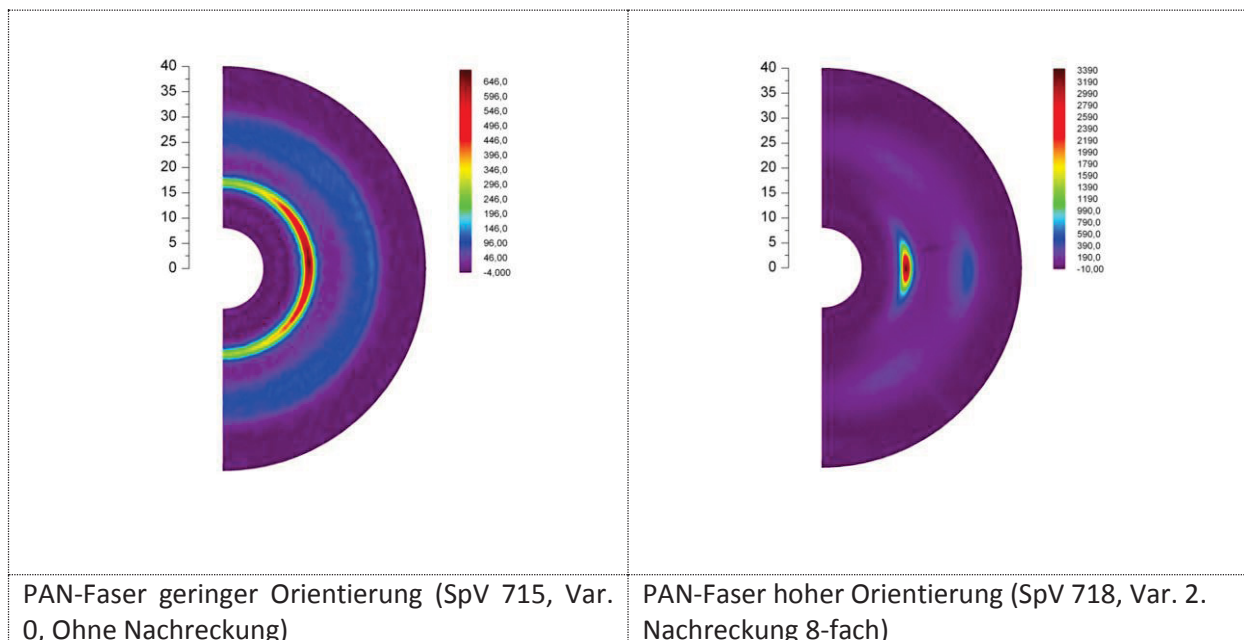


Prinzip der Erzeugung von Beugungsmustern an Faserproben [3]

Durchstrahlt man eine solche Faser oder einen Probenkörper aus parallel orientierten Fasern mit einem Röntgenstrahl, so werden auf einem hinter der Probe befindlichen röntgensensiblen Bildschirm zentrische Ringe, Sicheln oder Punkte abgebildet. Die Gestalt dieser abgebildeten Muster lässt Schlußfolgerungen auf den molekularen Zustand der Probe zu. Grundsätzlich gilt, dass, je weniger die Muster durchgängig kreisförmig sind und zu Sicheln oder Punkten zusammenfallen, desto höher der Orientierungsgrad der Kristallite ist. Die Grenzfälle sind durchgängige Ringe (= keine Orientierung) und isolierte symmetrisch angeordnete Punkte (= Einkristall). In teilkristallinen Systemen, wie z.B. Polymeren, bestehen die typischen Streumuster immer aus mehr oder weniger breiten Reflexen, welche auf gedachten, mitunter auch sichtbaren, zentrischen Ringen liegen.

Wurden bis etwa zum Jahre 2000 noch röntgensensible Filme der Fa. KODAK zu diesen Messungen benutzt, so sind es heute zunehmend moderne Detektoren, welche Röntgen-Bilder elektronisch auswertbar aufnehmen können und mittlerweile die alte Film-Technik ersetzt haben. In diesem klassischen Aufnahmeverfahren, auch *Debye-Scherrer-Methode* genannt, wurden die Intensitäts-profile entlang belichteter Ringe photometrisch abgenommen und waren durch häufig vorkommende Überbelichtung oder Sättigung stark verrauscht. Mittels der neuen Technik können Schnittbilder von jedem beliebigen Bereich eines WAXS-Bildes erstellt und bei Bedarf verstärkt werden. Die Röntgenweitwinkel(WAXS)-Streubilder werden nach einer im TITK entwickelten Aufnahmetechnik mittels eines 1D-Detektors aufgenommen. Die grafische Datenpräsentation erfolgt in Polarkoordinaten-darstellung, was der klassischen Darstellung auf einem röntgensensiblen Film entspricht. Wegen der grundsätzlich bestehenden Symmetrie der abgebildeten Reflexe würde bereits die Darstellung eines Quadranten des Streubildes (0-90°) genügen, wobei hier jedoch zur besseren Veranschaulichung von kompletten Reflexbreiten die Halbkreisdarstellung von 0 – 180° gewählt wurde. Der nicht abgebildete Winkelbereich (180° bis zum Vollkreis) ist spiegelsymmetrisch zum abgebildeten und enthält analoge Informationen.

Aus dem Erscheinungsbild der grafischen Abbildung können bereits erste Informationen über den Gesamtzustand der Probe gewonnen werden. In der folgenden Abbildung sind 2 Grenzfälle für PAN gezeigt. Während in der linken Abbildung der strukturbestimmende (200)-Reflex bei $2\theta = 16,9^\circ$ über einen breiten Bereich verschmiert ist, wird er in der rechten Abbildung in einem schmalen Bereich abgebildet. Dies ist ein visuelles Anzeichen für eine höhere Orientierung der Kristallite.



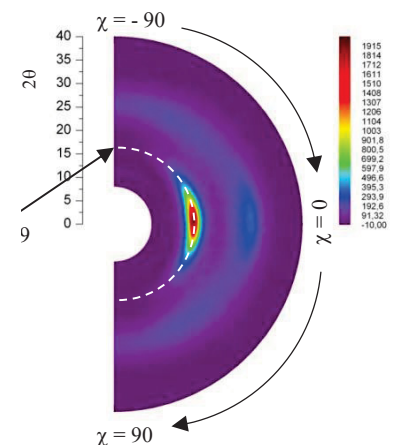
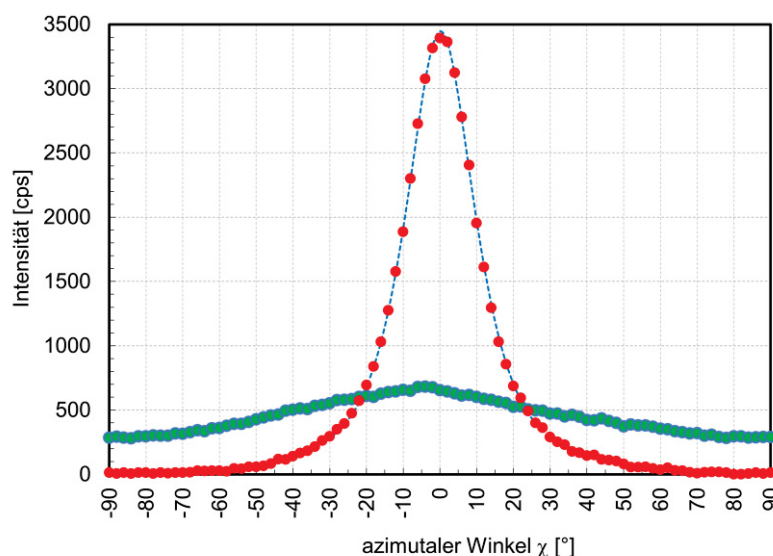
Sind die Unterschiede für einen visuellen Abgleich jedoch zu gering, so können die Daten quantitativ ausgewertet werden. Die verwendete Aufnahmetechnik garantiert präzise und reproduzierbare Intensitätsmessungen.

Zu Auswertung wird in der Datenmatrix der Bereich der höchsten Streuintensität (im Bild stets in roten bis braunen Farbtönen dargestellt) aufgesucht und die Intensitätswerte von $\chi = -90^\circ$ über 0° bis 90° aufgetragen (weiße Strichlinie in unterer Abbildung). An einer solchen Kurve wird eine Ausgleichsrechnung durchgeführt um die genauen Kurvenparameter zu ermitteln. Die Schnittbilder vieler Reflexe lassen sich mit einfachen GAUSS-Funktionen hinreichend genau beschreiben, andernfalls wird eine Funktion mit gewichteten GAUSS- und LORENTZ-Anteilen (Pseudo-VOIGT-I-Funktion) angewandt. Die Datenanalyse wurde mit Hilfe des mathematisch-naturwissenschaftlichen Programms ORIGIN 8.5 durchgeführt. Ziel dieser Analyse ist es, die Reflexform so genau wie möglich zu erfassen, da seine Breite ein Maß für die Kristallitverteilung ist und somit genau bekannt sein muss.

Mit den Kurvenparametern wird nach einer Methode, welche von WILCHINSKY speziell für solche Polymere, welche keine Reflexe im Meridian und/oder nur wenig auswertbare Reflexe im Äquator besitzen, abgeleitet worden, der Wert $\langle \cos^2 \phi_{(200)} \rangle$ (sogenannt Richtungs-cosinus) bestimmt. Darin enthalten ist bereits jener Winkel, welchen die Kristallite relativ zur Faserachse z einnehmen. Hieraus wird nach einer einfachen Beziehung, erstmals erwähnt von HERMANS und für PAN angepasst durch BATH, der Orientierungsfaktor f_c berechnet. Bei Vergleich der f_c -Werte kann geschlussfolgert werden, inwieweit eine Faserprobe gegenüber einer Referenz mehr oder weniger orientiert ist. Der Orientierungsfaktor f_c kann nur in einem bestimmten Wertebereich liegen

1	Kristallite exakt in Faserrichtung ausgerichtet
$1/3$	Kristallite exakt senkrecht zur Faserrichtung ausgerichtet
0	Kristallite isotrop verteilt

und hat in etwa die Dimension einer Prozentualität. Bei den meisten der etablierten Spinnprozesse und den verarbeiteten Polymeren wird zumindest eine geringe Vorzugsorientierung gefunden.



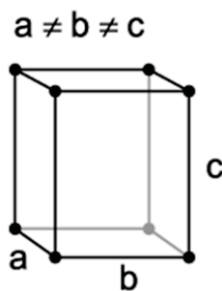
χ -Schnitte entlang des (200)-Reflexes bei $2\theta = 16,9^\circ$

In oben gegebener Abbildung sind die χ -Schnitte durch den (200)-Reflex bei $2\theta = 16,9^\circ$ für beiden PAN-Proben unterschiedlicher Orientierung dargestellt. Zwischen diesen beiden Proben bestehen erhebliche Unterschiede.

Kristallstruktur von PAN

Trotz vielfältiger Arbeiten unter Verwendung moderner Strukturaufklärungsmethoden ist die Kristallstruktur von PAN bis heute nicht unumstritten. Das liegt vor allem an der im Vergleich zu anderen Polymeren äußerst geringen Zahl detektierbarer Netzebenen. In der täglichen Meßpraxis ist oft nur der intensive (200)-Reflex bei $2\theta = 16,9^\circ$ tatsächlich nutzbar. Eine der besten Arbeiten hierzu stammt von HINRICHSSEN und ORTH (Farbenfabrik BAYER Dormagen AG, 1971).

Wie bei vielen Polymeren sind von verschiedenen Autoren auch unterschiedliche Strukturmodelle vorgeschlagen worden. Neben der häufig zitierten orthorhombischen Elementarzelle $a = 10,6 \text{ \AA}$, $b = 11,6 \text{ \AA}$, $c = 5,04 \text{ \AA}$, wird auch eine hexagonale Struktur erwogen, welche beide unter bestimmten Bedingungen ineinander umwandelbar sind.



Orthorhombisches Kristallgitter

Unabhängig davon, ob die Elementarzelle als hexagonal oder orthorhombisch angenommen wird, zeigt PAN im Vergleich zu anderen Polymeren auch eine relative schlechte Kristallisationsneigung ausgedrückt in niedrigen Kristallinitätsindices x_c . Das Gitter der Kristallite scheint stark gestört zu sein

Trotz dieser mit einfachen Labormitteln kaum zu beseitigenden Schwachstellen der Strukturaufklärung bietet die WAXS-Technik immer noch umfangreiche Möglichkeiten neben den Textilwerten Unterschiede zwischen Spinnchargen zu erkennen und quantitativ zu erfassen. Große strukturelle Unterschiede werden durch beide Methoden erfasst und ergänzen sich gegenseitig. So sehr die Detailkenntnis der Struktur wünschenswert wäre, es sehr ist dies in der täglichen Laborpraxis unerheblich, sofern etablierte Methoden zuverlässige Informationen zum Zustand der Probe erbringen

Zum Zweck wurden zahlreiche Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Messungen durchgeführt, welche in ihrer Summe die gute Eignung der Röntgenweitwinkelstreuung als Labormethode belegen.

Angegeben werden im Bericht drei aus den Messungen ableitbare Werte :

f_c	Orientierungsfaktor gibt die Vorzugsorientierung der Kristallite in Faserlängs- richtung wieder
x_c	Kristallinitätsindex ist ein Maß für den Anteil hochgeordneter Domänen im Faden und besitzt die Dimension einer Prozentualität
$d_{(200)}$	Kristallitgrößenäquivalent gibt die ungefähre Größenordnung der streuenden Kristallite an (Fehler typisch < 10 %)